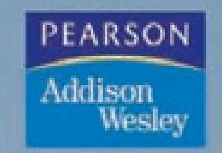
Thomas Engel
Philip Reid

u-libros.com

Química Física



Química Física

Thomas Engel
Universidad de Washington

Philip Reid
Universidad de Washington

Capítulo 27, *Química computacional,* contribución de

Warren Hehre
CEO, Wavefunction, Inc.

Traducción y Revisión Técnica

Alberto Requena Rodríguez

José Zúñiga Román

Adolfo Bastida Pascual

Departamento Química Física

Universidad de Murcia



San Francisco Boston New York
Cape Town Hong Kong London Madrid Mexico City
Montreal Munich Paris Singapore Sydney Tokyo Toronto

Datos de catalogación bibliográfica

QUÍMICA FÍSICA

Thomas Engel y Philip Reid

PEARSON EDUCACIÓN S.A., Madrid, 2006

ISBN 10: 84-7829-077-X

ISBN 13: 978-84-8322-699-5

Materia: Química Física, 544

Formato: 215 x 270 Páginas: 1090

Todos los derechos reservados.

Queda prohibida, salvo excepción prevista en la Ley, cualquier forma de reproducción, distribución, comunicación pública y transformación de esta obra sin contar con autorización de los titulares de propiedad intelectual. La infracción de los derechos mencionados puede ser constitutiva de delito contra la propiedad intelectual (arts. 270 y sgts. Código Penal).

DERECHOS RESERVADOS
© 2006 por PEARSON EDUCACIÓN S.A.
Ribera del Loira, 28
28042 Madrid

QUÍMICA FÍSICA

Thomas Engel y Philip Reid

ISBN 10: 84-7829-077-X

ISBN 13: 978-84-7829-077-2

Deposito Legal:

ADDISON WESLEY es un sello editorial autorizado de PEARSON EDUCACIÓN S.A.

Authorized translation from the English language edition, entitled PHYSICAL CHEMISTRY, 1st Edition by ENGEL, THOMAS; REID, PHILIP, published by arrangement with Pearson Education Inc, publishing as Benjamin Cummings, Copyright © 2006

Equipo editorial

Editor: Miguel Martín-Romo

Técnico editorial: Marta Caicoya

Equipo de producción:

Director: José A. Clares

Técnico: María Alvear

Diseño de Cubierta: Equipo de diseño de Pearson Educación S.A.

Impreso por:

IMPRESO EN ESPAÑA - PRINTED IN SPAIN

Este libro ha sido impreso con papel y tintas ecológicos



Este libro está dedicado a mis padres, Walter y Juliane, que fueron mis primeros maestros, y a mi querida familia, Esther y Alex, de quienes todavía estoy aprendiendo.
—Thomas Engel

Este libro está dedicado a mi familia—Carolyn, Sierra y Samantha—por su paciencia, ayuda y comprensión.
—Philip Reid

Acerca de los autores



Thomas Engel ha enseñado Química durante más de 20 años en la Universidad de Washington, donde es Profesor permanente de Química y Asociado al programa de graduación. El Profesor Engel cursó los grados de bachiller y master en Química en la Universidad Johns Hopkins y el Doctorado en Química en la Universidad de Chicago. Ha invertido 11 años como investigador en Alemania y Suiza, a la vez que obtenía el grado de Dr. rer. nat. habil. de la Universidad Ludwig Maximilians de Munich. En 1980, dejó el laboratorio de investigación de IBM en Zurich para incorporarse como miembro de la Facultad de la Universidad de Washington.

Los intereses de investigación del Profesor Engel están en el área de Química de superficies y ha publicado más de 80 articulos y capítulos de libros en este campo. Ha recibido el premio de Química de superficies y coloides de la American Chemical Society y un premio Senior Humboldt Research de la Fundación Alexander von Humboldt, que le ha permitido establecer colaboraciones con investigadores alemanes. Trabaja habitualmente con fabricantes europeos de convertidores catalíticos para mejorar su rendimiento para máquinas diesel.



Philip Reid ha enseñado Química en la Universidad de Washington desde que se incorporó a la Facultad de Química en 1995. El Profesor Reid ha obtenido el grado de Bachiller en la Universdidad de Puget Sound en 1986 y el Doctorado en Química en la Universdidad de Berkeley en 1992. La investigación postdoctoral la ha llevado a cabo en la Universidad de Minnesota, en el campus Twin Cities antes de trasladarse a Washington.

La investigación en la que está interesado el Profesor Reid se centra en las áreas de la Química atmosférica, dinámica de reacciones en fase condensada y materiales ópticos no lineales. Ha publicado más de 70 articulos en estos campos. El Profesor Reid ha recibido el premio CAREER de la National Science Foundation, es Cottrell Scholar de le Research Corporation y es becario Sloan.

Prefacio

Este libro se ha ido elaborando a lo largo de muchos años de enseñanza e investigación en Química Física para conseguir un libro de texto que fuera accesible a los estudiantes y demostrara que la Química Física es un campo moderno, vital y en evolución. La audiencia objetivo es la de estudiantes de Licenciatura, fundamentalmente de Química, Bioquímica e Ingeniería Química, así como los estudiantes de Ciencias Ambientales y Ciencias Biológicas. Los siguientes objetivos, ilustrados con breves ejemplos, subrayan los rasgos distintivos de este libro.

- **Centra la atención en la enseñanza de los conceptos fundamentales.** Se exploran los principios centrales de la Química Física centrando la atención en las ideas fundamentales y entonces se extiendne esas ideas a una variedad de problemas. Por ejemplo, se puede conseguir una buena comprensión de la Mecánica Cuántica a partir de cuatro sistemas básicos: la partícula en la caja, el oscilador armónico, el rotor rígido y el átomo de hidrógeno. Por tanto, hay que tener cuidado en explicar y desarrollar estos sistemas totalmente para proporcionar una base sólida al estudiante. Se han formulado aproximaciones similares para otras áreas de la Químcia Física. El objetivo es construir una base sólida para la comprensión de los estudiantes, más que cubrir una amplia variedad de temas con un grado de detalle modesto.
- **Ilustra la relevancia de la Química Física en el mundo que nos rodea.** Muchos estudiantes se esfuerzan para conectar los conceptos de la Química Física con el mundo que los rodea. Para conseguir este objetivo se incluyen Problemas Ejemplo y temas específicos para ayudar a los estudiantes a establecer esta conexión. Se discuten las células de combustible, refrigeradores, máquinas térmicas y máquinas reales en conexión con la segunda ley de la Termodinámica. Muchos fenómenos cotidianos no se pueden comprender sin la Mecánica Cuántica. El modelo de la partícula en una caja se usa para explicar por qué los metales conducen la electricidad y por qué los electrones de valencia son importantes, en lugar de los internos, para la formación del enlace químico. Se usan ejemplos para mostrar que la espectroscopía como la conocemos, los láseres que se usan para leer los códigos de barras y los CD, son inimaginables sin los niveles de energía discretos. Se hace todo los posible para conectar las ideas fundamentales con aplicaciones que son familiares a los estudiantes.
- **Presenta la excitante nueva ciencia del campo de la Química Física.** La Química Física se sitúa al frente de muchas áreas emergentes de la investigación química moderna. Recientes aplicaciones del comportamiento cuántico incluyen la ingeniería de los huecos de bandas, puntos cuánticos, pozos cuánticos, teletransporte y computación cuántica. La espectroscopía de moléculas únicas ha proporcionado una comprensión profunda de la cinética química y la catálisis heterogénea se ha beneficiado enormemente de los estudios mecanísticos que se han llevado a cabo usando las técnicas de la moderna ciencia de superficies. La electroquímica a escala atómica ha sido posible gracias a la microscopía túnel de barrido. Se resalta en el texto el papel de la Química Física en estas y otras áreas emergentes.
- **Las simulaciones basadas en la Web ilustran los conceptos que se han explorado y evitan la sobrecarga matemática.** Las Matemáticas son centrales en la química Física; sin embargo, las matemáticas pueden distraer a los estudiantes de la “visión” de los conceptos subyacentes. Para soslayar este problema, se han incorporado simulaciones como problemas al final del capítulo a lo largo del libro, de forma que los estudiantes pueden centrar su atención en la Ciencias y evitar una sobrecarga matemática. El

comportamiento termodinámico de los conjuntos moleculares, funciones de distribución de velocidad y comportamiento cinético, se ilustran mediante tutoriales interactivos. Esas simulaciones basadas en la Web las pueden usar también los profesores en las clases. Hay disponibles más de 70 problemas basados en la Web. Cada problema se ha diseñado como un ejercicio asignable con una hoja de respuestas impresa que se puede entregar al profesor. La página web también incluye una rutina gráfica con capacidad de ajustar curvas que permite a los estudiantes imprimir y entregar representaciones gráficas.

- **Muestra cómo el aprendizaje de habilidades para resolver problemas es una parte esencial de la Química Física.** En cada capítulo se trabajan muchos Problemas Ejemplo. Los problemas del final del capítulo cubren un rango de dificultades apropiado a estudiantes de todos los niveles. Las cuestiones conceptuales al final de cada capítulo asegura que los estudiantes aprenden a expresar sus ideas en el lenguaje científico.
- **Inicia a los estudiantes en la Química Computacional.** Este libro incluye un capítulo de Química Computacional escrito por Warren Hehre, que tiene un record reconocido en el desarrollo del software de Química Computacional y como uno de los que introdujo estas técnicas en el entorno educativo. Su capítulo incluye un gran número de problemas, mejor denominados experimentos computacionales, que suplementan la discusión del capítulo e ilustran la aplicación de la Química Computacional a moléculas de interés quimico real.
- **Usa el color para hacer más interesante el aprendizaje de la Química Física.** El color se usa para realzar tanto la pedagogía como el contenido del texto. Por ejemplo, se usan imágenes de cuatro colores para representar los orbitales atómicos y moleculares cuantitativamente, así como hacer comprensibles imágenes complejas tales como los elementos de simetría de las moléculas.

Este texto contiene más material que el que se emplea en un curso académico y esto es completamente intencionado. El uso efectivo del texto no requiere proceder secuencialmente en los capítulos o incluir todas las secciones. Algunos temas se discuten en secciones suplementarias que se pueden omitir si no se ven esenciales para el curso. También, muchas secciones son autosuficientes, de forma que se pueden omitir si no sirven a las necesidades del profesor. El texto está construido para adaptarse a sus necesidades. Agradecemos los comentarios tanto de estudiantes como de profesores sobre el material que se ha usado y cómo puede mejorarse la presentación. Por favor contacte con nosotros en la dirección pchem@chem.washington.edu.

Thomas Engel
Universidad de Washington
Philip J. Reid
Universidad de Washington

Agradecimientos

Muchas personas nos han ayudado a elaborar este texto en su actual forma. Los estudiantes nos han proporconado retroalimentación directamente y a través de las cuestiones que han formulado, nos han ayudado a comprender como aprenden. Muchos de nuestros colegas, incluyendo a Peter Armentrout, Wes Borden, Doug Doren, Gary Drobny, Graeme Henkelman, Tom Pratum, Bill Reinhardt, Peter Rossky, George Schatz, Michael Schick, Gabrielle Varani y especialmente Mickey Schurr, han suministrado críticas invaluables al leer capítulos individuales, como Kendrick Shaw, que ha leído todos los capítulos en su papel de chequeo preciso. Thomas Engel quiere agradecer al Fritz Haber Institute de Berlin y a la Alexander von Humboldt Foundation por su generoso mantenimiento durante un periodo en el que se escribió parte de este libro. Nuestra propia aproximación a la Termodinámica y a la Termodinámica estadística está influída por los excelentes libros de texto de Leonard Nash y Gilbert Castellan. También somos afortunados de tener acceso a algunos problemas del final de los capítulos que originalmente se presentaron en *Physical Chemistry,* 3ª edición, by Joseph H. Noggle y en *Physical Chemistry,* 3ª edición,por Gilbert W. Castellan. Los revisores, que se relacionan separadamente, han aportado muchas sugerencias de mejora, que agradecemos mucho.

Todos los implicados en el proceso de producción han ayudado con su esfuerzo a hacer de este texto una realidad. Agradecimientos especiales para nuestro editor Jim Smith que nos convenció de emprender esta tarea y a los editores del proyecto, a Lisa Leung, que cuidó el manuscrito en la revisión y los procesos de desarrollo y Katie Conley que se encargó del texto, artes y suplementos en la producción.

Revisión

Ludwik Adamowicz
University of Arizona
Daniel Akins
City College of New York
Peter Armentrout
University of Utah
Joseph BelBruno
Dartmouth College
Eric Bittner
University of Houston
Juliana Boerio-Goates
Brigham Young University
Alexandre Brolo
University of Victoria
Alexander Burin
Tulane University
Laurie Butler
University of Chicago
Ronald Christensen
Bowdoin College
Jeffrey Cina
University of Oregon
Robert Continetti
University of California, San Diego
Susan Crawford
California State University, Sacramento
Ernest Davidson
University of Washington
H. Floyd Davis
Cornell University
Jimmie Doll
Brown University
D. James Donaldson
University of Toronto
Robert Donnelly
Auburn University
Doug Doren
University of Delaware
Bogdan Dragnea
Indiana University
Cecil Dybowski
University of Delaware
Donald Fitts
University of Pennsylvania
Patrick Fleming
San Jose State University
Edward Grant
Purdue University
Arthur Halpern
Indiana State University
Ian Hamilton
Wilfrid Laurier University
Cynthia Hartzell
Northern Arizona University
Rigoberto Hernandez
Georgia Institute of Technology

Ming-Ju Huang
Jackson State University
Ronald Imbihl
University of Hannover
George Kaminski
Central Michigan University
Katherine Kantardjieff
California State University, Fullerton
Kerry Karukstis
Harvey Mudd College
Neil Kestner
Louisiana State University
Chul-Hyun Kim
California State University Hayward
Keith Kuwata
Macalester College
Kimberly Lawler-Sagarin
Elmhurst College
Katja Lindenberg
University of California, San Diego
Lawrence Lohr
University of Michigan
John Lowe
Penn State University
Peter Lykos
Illinois Institute of Technology
Peter Macdonald
University of Toronto, Mississauga
David Micha
University of Florida
David Nesbitt
University of Colorado
Daniel Neumark
University of California, Berkeley
Simon North
Texas A&M University
Maria Pacheco
Buffalo State College
Robert Pecora
Stanford University
Lee Pedersen
University of North Carolina, Chapel Hill
Jacob Petrich
Iowa State University
Vitaly Rassolov
University of South Carolina
David Ritter
Southeast Missouri State University
Peter Rossky
University of Texas, Austin
Marc Roussel
University of Lethbridge
Ken Rousslang
University of Puget Sound
George Schatz
Northwestern University
Robert Schurko
University of Windsor
Roseanne J. Sension
University of Michigan
Alexa Serfis
Saint Louis University
Bradley Stone
San Jose State University
Robert Swofford
Wake Forest University
Michael Trenary
University of Illinois, Chicago
Carl Trindle
University of Virginia
Michael Tubergen
Kent State University
Tom Tuttle
Brandeis University
James Valentini
Columbia University
Carol Venanzi
New Jersey Institute of Technology
Michael Wagner
George Washington University
Robert Walker
University of Maryland
Gary Washington
United States Military Academy, West Point
Charles Watkins
University of Alabama at Birmingham
Rand Watson
Texas A&M University
Mark Young
University of Iowa

Resolución de problemas

Ludwik Adamowicz
University of Arizona
Daniel Akins
City College of New York
Sergiy Bubin
University of Arizona
Ming-Ju Huang
Jackson State University
George Kaminski
Central Michigan University
Benjamin Killian
University of Florida

Craig Martens
University of California, Irvine
Matthew Nee
University of California, Berkeley
Maria Pacheco
Buffalo State College
David Ritter
Southeast Missouri State University
Marc Roussel
University of Lethbridge
Ken Rousslang
University of Puget Sound

Tom Tuttle
Brandeis University
Gary Washington
United States Military Academy, West Point
John Watts
Jackson State University
Emily Weiss
Northwestern University
Jia Zhou
University of California, Berkeley

Prólogo a la edición en español

Los objetivos declarados por el Consejo Europeo de Lisboa del año 2000, fijan la pretensión de Europa de convertir a la UE en "la economía más competitiva y dinámica del mundo, basada en el conocimiento". La Educación pasa a erigirse en la pieza fundamental para poder alcanzar el objetivo establecido, en especial en los niveles superiores.

Qué duda cabe que la clave reside en poder disponer de un procedimiento para conseguirlo. Bolonia vino a formular una receta en la famosa declaración, indicando los pasos a seguir, que por otro lado responden a una lógica común, es decir, adoptar un sistema de información transparente en los modelos educativos, armonizar las titulaciones para posibilitar la comparación y equivalencia que permita la homologación de las titulaciones y emplear documentos comunes como el Suplemento de Educación Superior.

Sin duda, la pretensión última consiste en configurar un Espacio Europeo de la Educación Superior, estableciendo una vinculación entre el crecimiento y la cohesión social mediante la educación y la formación de los ciudadanos, en un sistema de calidad que discurra paralelo a las actividades y logros de la investigación. Esta es la esperanza de Europa para conseguir el incremento de competitividad preciso para convertirse en referente.

Las demandas de las empresas receptoras de buena parte de los titulados, hacen patente la necesidad de una buena formación básica, sobre la cual perfilar posteriormente las necesidades concretas. La innovación, como base de la competitividad, requiere recursos, también intelectuales, alcanzables con una sólida formación, donde los aspectos básicos son imprescindibles. Pero, sin duda, la incidencia de todas estas grandes líneas que inspiran la Educación está en abrir las oportunidades para que los estudiantes se puedan convertir en protagonistas de la educación. La tendencia que se establece es hacia un aprendizaje utilizable a lo largo de la vida. El establecimiento de un sistema común de créditos con calidad reconocida puede ser un aval que respalde a los estudiantes en el mercado laboral europeo. La medida del tiempo dedicado a la formación cambia de referencia, pasando de la medición del trabajo del profesor, un crédito equivalente a 10 horas de trabajo docente del profesor, a la medición del trabajo del estudiante, un ECTS (**S**istema **E**uropeo de **T**ransferencia de **C**réditos) equivalente a 25/30 horas de dedicación de éstos. Qué duda cabe que esto supone una adaptación y requiere cambios.

Independientemente del tiempo que consuma la reforma, desde la asunción de la misma hasta la puesta en práctica de la versión final que se acuerde, lo cierto y verdad es que el mundo educativo universitario ha sufrido una convulsión a la que conviene responder, en todo caso, mejorando la actual situación e introduciendo elementos que aporten una mayor garantía de calidad formativa y docente y que permitan a los egresados afrontar los retos que la Sociedad plantea. Evidentemente esto también alcanza a los elementos con los que habitualmente se trabaja y los libros textos siguen siendo instrumentos imprescindibles para conseguir una cualificación adecuada. Los libros de texto requieren también incorporar no sólo nuevos conocimientos, sino contenidos que fomenten la reflexión, nuevos enfoques acordes con las posibilidades actuales de los diferentes tópicos, argumentos sugerentes, propuestas de ejercicios que recojan problemas reales relevantes, propuestas de referencias que completen conocimientos y la posibilidad de ampliar puntos concretos a discreción del estudiante.

Este es el interés que ha suscitado en nosotros este texto que tiene en las manos. Como bien aclaran sus autores, centra su atención en la enseñanza de los conceptos fundamentales y plantea las ampliaciones en ejercicios adicionales, incluso en apartados suplementarios específicos. De esta forma los aspectos básicos quedan garantizados, pero se sugieren líneas de reflexión o ampliación de conocimientos que pueden escojerse en función de las inquietudes que en cada caso con-

creto surjan como consecuencia del propio nivel de formación o de curiosidad. En todo caso, la disciplina Química Física entra en contacto con el mundo real de forma permanente con los Problemas Ejemplo y los temas específicos, con una especial habilidad para conectar las ideas fundamentales con aspectos y aplicaciones que son familiares, lo que supone un elemento pedagógico y didáctico potente que contribuye a fijar la atención. Pero ello no es óbice para abordar los aspectos novedosos de las áreas emergentes, que vienen a suponer un elemento de atracción adicional de gran interés, al incorporar los aspectos excitantes del escenario quimico físico actual, en el que adquieren significación las conexiones entre las aportaciones de vanguardia y los conceptos básicos que se van cimentando. Y todo ello se completa con la posibilidad de practicar y asimilar conceptos explorando con simulaciones basadas en la red, en las que mediante la interrogación del sistema, se puede fomentar su estudio y comprensión, sin la ardua dependencia de las matemáticas, que en otros textos menos audaces se convierten en demasiado protagonistas, excediendo su carácter instrumental. Centrar la atención en los aspectos importantes, puede, incluso servir de acicate para desentrañar el tratamiento, incluso a nivel matemático, pero, en todo caso sin menoscabo de la asimilación de los conceptos quimico físicos inherentes. Las cuestiones conceptuales que se plantean al final de cada capítulo contribuyen a fomentar que los propios estudiantes expresen sus ideas empleando el lenguaje científico, lo que contribuye a ir configurando la personalidad expresiva quimico física y, al fin, científica. Finalmente los elementos expresivos, incluyendo los colores de la presentación potencian la atracción y facilitan la lectura y la comprensión del de los conceptos.

Este libro de texto viene a aportar un instrumento muy válido para unos momentos de cambio en el panorama educativo europeo, que requiere de nuevas formas, nuevos planteamientos y nuevas herramientas con las que mejorar la educación superior. Los autores han recogido la experiencia, historia y aportaciones significativas que, entre otros, Castellan supuso para muchas generaciones de químicos. Pero la actualización supone una adaptación realista a los nuevos tiempos, capaz de satisfacer las necesidades concretas de los diferentes planteamientos que se puedan hacer.

Un capítulo de agradecimieto especial merece destacar para el editor Miguel Martín, por su paciente y siempre amable colaboración, así como a la decisión de editorial Pearson de disponer de la traducción al español de este excelente texto. Nuestro sincero agradecimieto a Jose Miguel Bolarín y a José Pedro Cerón, estudiantes de doctorado que han prestado su colaboración y dedicado mucho tiempo para lograr finalizar esta versión en lengua española.

Alberto Requena Rodríguez
Catedrático de Química Física
José Zúñiga Román
Catedrático de Química Física
Adolfo Bastida Pascual
Profesor Titular de Química Física

Universidad de Murcia
España

Índice abreviado

APÉNDICES

Índice de contenidos

CAPÍTULO 5

Entropía y segunda y tercera leyes de la Termodinámica 79

CAPÍTULO 6

Equilibrio químico 113

CAPÍTULO 7

Las propiedades de los gases reales 149

CAPÍTULO 8

Diagramas de fases y estabilidad relativa de los sólidos, líquidos y gases 167

CAPÍTULO 9

Disoluciones ideales y reales 193

CAPÍTULO 10

Disoluciones de electrolitos 223

CAPÍTULO 11

Células electroquímicas, de combustible y baterías 239

CAPÍTULO 12

De la Mecánica Clásica a la Mecánica Cuántica 275

CAPÍTULO 24

Enlace químico en moléculas diatómicas 247

CAPÍTULO 25

Estructura molecular y niveles de energía de moléculas poliatómicas 545

CAPÍTULO 26

Espectroscopía electrónica 575

CAPÍTULO 27

Química Computacional 597

Contribución de Warren Hehre, CEO, Wavefunction, Inc.

CAPÍTULO 28

Simetría molecular 657

CAPÍTULO 29

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear 687

CAPÍTULO 30

Probabilidad 721

CAPÍTULO 31

La distribución de Boltzmann 745

CAPÍTULO 32

Conjuntos y funciones de partición moleculares 767

CAPÍTULO 33

Termodinámica estadística 799

CAPÍTULO 34

Teoría cinética de gases 831

CAPÍTULO 35

Fenómenos de transporte 853

CAPÍTULO 36

Cinética Química elemental 887

CAPÍTULO 37

Mecanismos de reaciones complejas 931

APÉNDICE A

Suplemento de matemáticas 971

APÉNDICE DE DATOS B

Tablas de datos 993

APÉNDICE C

Tablas de caracteres de grupos puntuales 1015

APÉNDICE D

Respuestas a problemas seleccionados del final de los capítulos 1023

Índice 1039

CAPÍTULO 1

Conceptos fundamentales de Termodinámica

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

La Termodinámica proporciona una descripción de la materia a escala macroscópica. En esta aproximación, la materia se describe en términos de las propiedades intensivas, tales como la presión, densidad, volumen y temperatura. En este capítulo se discuten los conceptos básicos empleados en Termodinámica, tales como sistema, contorno, variables intensivas y extensivas, paredes adiabáticas y diatérmicas, equilibrio, temperatura y termometría. También se discute la utilidad de las ecuaciones de estado, que relacionan las variables de estado, presión, volumen y temperatura, para los gases reales e ideales. ■

1.1 ¿Qué es la Termodinámica y por qué es útil?

La Termodinámica es la rama de la Ciencia que describe el comportamiento de la materia y la transformación entre las diferentes formas de energía a **escala macroscópica**, escala humana o mayor. La Termodinámica describe un sistema de interés en términos de sus propiedades de conjunto. Solamente son necesarias unas cuantas variables para describir el sistema y son, generalmente, accesibles a través de medidas. Una descripción termodinámica de la materia no hace referencia a su estructura y comportamiento a nivel microscópico. Por ejemplo, 1 mol de agua en estado gaseoso, a suficientemente baja densidad, está descrita completamente mediante dos de las tres **variables macroscópicas**: presión, volumen y temperatura. En cambio, la **escala microscópica** se refiere a dimensiones del orden del tamaño de las moléculas. A nivel microscópico el agua es una molécula triatómica polar, H_2O, con un ángulo de enlace de 104.5°, que forma una red de enlaces de hidrógeno.

En este libro aprenderemos primero Termodinámica y después Termodinámica Estadística. La **Termodinámica Estadística** (Capítulos 31 a 33) emplea propiedades atómicas y moleculares para calcular las propiedades macroscópicas de la materia. Por ejemplo, la Termodinámica Estadística muestra que el agua líquida es la forma estable de agregación, a la presión de 1 bar y 90°C de temperatura, mientras que el agua gaseosa es la forma estable a 1 bar y 110°C. Usando la Termodinámica Estadística, se calculan las propiedades macroscópicas a partir de las propiedades moleculares subyacentes.

Dado que la naturaleza microscópica de la materia se comprende cada vez mejor, empleando teorías como la mecánica cuántica, ¿por qué es relevante actualmente una ciencia macroscópica como la Termodinámica? La utilidad de la Termodinámica se puede ilustrar describiendo cuatro aplicaciones de la misma:

- Imaginemos que hemos construido una planta para sintetizar NH_3 gas a partir de N_2 e H_2. Encontramos que el rendimiento es insuficiente para hacer rentable el proceso y decidimos intentar mejorar la salida de NH_3 cambiando la temperatura y/o la presión. Sin embargo, no sabemos si aumentar o disminuir los valores de esas variables. Como se mostrará en el Capítulo 6, el rendimiento del amoniaco será mayor en el equilibrio si la temperatura desciende y la presión aumenta.
- Queremos usar metanol para impulsar un coche. Un ingeniero nos suministra un diseño para un motor de combustión interna que quema metanol eficientemente, de acuerdo con la reacción $CH_3OH\ (l) + 2O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g) + 2H_2O\ (l)$. Un segundo ingeniero diseña una célula electroquímica de combustible que lleva a cabo la misma reacción. Afirma que el vehículo viajará mucho más lejos si se impulsa con la célula de combustible que con el motor de combustión interna. Como mostraremos en el Capítulo 5, esta afirmación es correcta y se puede efectuar una estimación de las eficiencias relativas de los dos sistemas de propulsión.
- Nos plantean diseñar una nueva batería que se empleará para impulsar un coche híbrido. Debido a que el voltage requerido para la conducción de los motores es mucho mayor que el que puede generar una simple célula electroquímica, se deben conectar varias células en serie. Debido a que el espacio para la batería es limitado, sólo es posible utilizar unas pocas células. Nos han dado una lista de posibles reacciones en las células y nos piden determinar el número de células necesario en cada caso para generar el voltage requerido. Como veremos en el Capítulo 11, este problema se puede resolver usando los valores tabulados de las funciones termodinámicas.
- Nuestros intentos de sintetizar un nuevo, y potencialmente muy comercial compuesto, proporcionan un rendimiento que lo hace imposible de aprovechar para iniciar la producción. Un supervisor sugiere un mayor esfuerzo para hacer el compuesto sintetizando un catalizador que facilite la reacción. ¿Cómo podemos decidir si este esfuerzo es válido para la inversión requerida? Como veremos en el Capítulo 6, calcularemos primeramente el máximo rendimiento esperado en condiciones de equilibrio. Si este rendimiento es insuficiente, la catálisis es inútil.

1.2 Definiciones básicas necesarias para describir los sistemas termodinámicos

Un **sistema** termodinámico está constituido por todos los materiales implicados en el proceso bajo estudio. Este material podría ser el contenido de un vaso con los reactivos, una disolución de electrolitos con una célula electroquímica, o el conjunto formado por el cilindro y el pistón móvil de un motor. En Terodinámica, el resto del universo se llama **medio ambiente** o **medio que lo rodea**. Si un sistema puede intercambiar materia con el medio que lo rodea, se denomina **sistema abierto**; si no es un **sistema** cerrado. Ambos sistemas, abierto y cerrado, pueden intercambiar energía con el medio ambiente. Los sistemas que no pueden intercambiar ni materia ni energía con el medio que los rodean se denominan **sistemas aislados**.

La interfase entre el sistema y el medio que lo rodea se denomina **límite.** Los límites determinan si se puede transferir energía y masa entre el sistema y el medio ambiente, dando lugar a la distinción entre sistemas abiertos, cerrados y aislados. Consideremos los océanos de la Tierra como un sistema, y el resto del universo el medio ambiente. El límite sistema - medio ambiente consta de la interfase sólido–líquido entre los continentes y el fondo de los océanos y la interfase agua-aire en la superficie del océano. Para un vaso abierto en el que el sistema es el contenido, la superficie límite es, justamente, la parte interna de pared del vaso, y la superficie de la parte superior abierta del vaso. En este caso, puede haber intercambio de energía, libremente, entre el sistema y el medio que lo rodea a través de las paredes de las caras y del fondo, y se puede intercambiar energía y materia entre el sistema y el medio ambiente a través del límite superior

abierto. En el ejemplo anterior la porción del límite formada por el vaso se denomina **pared**. Las paredes son siempre limitantes, pero un límite no necesariamente es una pared. Las paredes pueden ser **rígidas** o **movibles** y **permeables** o **impermeables**. Un ejemplo de una pared movible es la superficie de un balón.

El intercambio de materia y energía a través de los límites entre el sistema y el medio que lo rodea es central para el importante concepto de **equilibrio**. El sistema y medio circundante pueden estar en equilibrio con respecto a una o más de las diferentes **variables del sistema**, tales como: presión (P), temperatura (T) y concentración. El **equilibrio termodinámico** se refiere a la condición en la que existe equilibrio con respecto a P, T y la concentración. Un sistema puede estar en equilibrio con el medio ambiente con respecto a sólo una variable dada. El equilibrio existe solamente si la variable no cambia con el tiempo y si tiene el mismo valor en todas las partes del sistema y el medio ambiente. Por ejemplo, el interior de una burbuja de jabón[1] (el sistema) y el medio ambiente (medio), están en equilibrio con respecto a P, debido a que las paredes móviles (la burbuja) pueden alcanzar una posición en que la P sobre ambas caras de la pared es la misma, y debido a que P tiene el mismo valor a través del sistema y del medio. El equilibrio con respecto a la concentración existe sólo si es posible el transporte de todas las especies cruzando los límites en ambas direcciones. Si el límite es una pared movible que no es permeable a todas las especies, puede existir equilibrio con respecto a P, pero no con respecto a la concentración. Debido a que N_2 y O_2 no pueden difundirse a través de una burbuja (idealizada), el sistema y el medio ambiente están en equilibrio con respecto a P, pero no con respecto a la concentración. El equilibrio con respecto a la temperatura es un caso especial que discutiremos a continuación.

La temperatura es una cantidad abstracta que se determina indirectamente, por ejemplo, midiendo el volumen del mercurio confinado en un capilar fino, la fuerza electromotriz generada en la unión de dos metales diferentes, o la resistencia eléctrica de un hilo de platino. A nivel microscópico, la temperatura está relacionada con la energía cinética de las moléculas. Pese a que cada uno de nosotros tenemos un sentido de una "escala de temperatura", basada en los descriptores cualitativos *caliente* y *frío*, precisamos una medida cuantitativa de la temperatura más transferible que no cambie en experiencias individuales. Para hacer más concreta esta discusión, consideremos un gas diluido bajo las condiciones en las que la ley de los gases ideales de la Ecuación (1.1) describe la relación entre P,T y la densidad molar, $\rho = n/V$, con precisión suficiente:

$$P = \rho RT \tag{1.1}$$

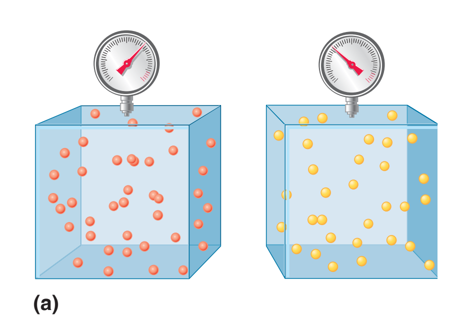
La ley de los gases ideales se discute más adelante en la Sección 1.4.

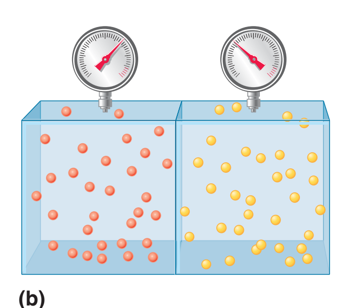
En Termodinámica, la temperatura es la propiedad de un sistema que determina si el sistema está en equilibrio térmico con otros sistemas o el medio que lo rodea. La Ecuación (1.1) se puede reescribir del siguiente modo:

$$T = \frac{P}{\rho R} \tag{1.2}$$

Esta ecuación muestra que para los gases ideales que tengan la misma densidad molar, se puede usar un manómetro para comparar los sistemas y determinar si es mayor T_1 o T_2. El **equilibrio térmico** entre sistemas existe si $P_1 = P_2$, para sistemas gaseosos con la misma densidad molar.

Usamos los conceptos temperatura y equilibrio térmico para caracterizar las paredes entre un sistema y el medio. Consideremos dos sistemas con paredes rígidas como se muestra en la Figura 1.1a. Cada sistema tiene la misma densidad molar y está equipado con un manómetro. Si ponemos los dos sistemas en contacto directo, se observan dos comportamientos límite. Si no cambia ninguno de los manómetros, como en la Figura 1.1b, diremos que las paredes son **adiabáticas**. Debido a que $P_1 \neq P_2$, los sistemas no están en equilibrio térmico, y, por tanto, tie-


(a)


(b)

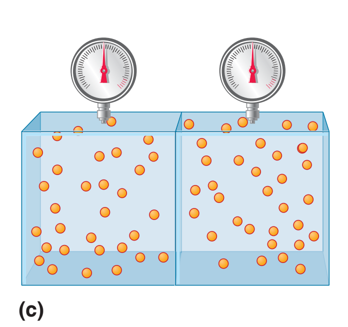

(c)

FIGURA 1.1
(**a**) Dos sistemas separados con paredes rígidas y la misma densidad molar tienen diferentes temperaturas. (**b**) Los dos sistemas se juntan, de forma que las paredes están en contacto directo. Aún después de transcurrido mucho tiempo la presión de cada sistema no se altera. (**c**) Como en la parte (b), los dos sistemas se juntan de forma que las paredes están en contacto directo. Después de transcurrido suficiente tiempo, las presiones se igualan.

[1] En este ejemplo se supone que la tensión superficial de la burbuja es tan pequeña que puede considerarse nula. Esta suposición se mantiene dentro de la tradición termodinámica de los pistones sin peso y poleas sin fricción.

nen diferentes temperaturas. Un ejemplo de un sistema rodeado por paredes adiabáticas es un café en una taza de Spyrofoam con una tapa de Spyrofoam[2]. La experiencia demuestra que no es posible unir dos sistemas encerrados entre paredes adiabáticas en equilibrio térmico, poniéndolos en contacto, debido de que las paredes adiabáticas aislan de la transferencia de "calor". Si se aproxima una copa de Spyrofoam conteniendo café caliente hacia otra conteniendo hielo, no alcanzan la misma temperatura. En el Capítulo 2 daremos una definición termodinámica pensando en su experiencia en este punto sobre el significado de calor .

El segundo caso límite se muestra en la Figura 1.1c. Poniendo los sistemas en contacto directo, pasado un tiempo ambas presiones alcanzan el mismo valor. Concluimos que los sistemas tienen la misma temperatura, T_1=T_2 y decimos que están en equilibrio térmico. Diremos que estas paredes son **diatérmicas.** Dos sistemas en contacto, separados por paredes diatérmicas alcanzan el equilibrio térmico debido a que las paredes diatérmicas conducen el calor. El café caliente en una copa de cobre es un ejemplo de sistema rodeado por paredes diatérmicas. Debido a que las paredes son diatérmicas, el café alcanzará rápidamente la temperatura ambiente

La **ley cero de la Termodinámica** generaliza el experimento ilustrado en la Figura 1.1 y afirma la existencia de una temperatura objetiva que se puede usar para definir la condición de equilibrio térmico. El enunciado formal de esta ley es el siguiente:

> Dos sistemas que están, por separado, en equilibrio térmico con un tercer sistema están, también, en equilibrio térmico entre sí.

Hay cuatro leyes de la Termodinámica, que son todas generalizaciones de la experiencia, más que teoremas matemáticos. Se han comprobado rigurosamente a lo largo de más de un siglo de experimentación y no se han encontrado violaciones de esas leyes. La desafortunadamente denominación de ley "cero" se debe al hecho de que se formuló después de la primera ley de la Termodinámica, pero, lógicamente, la precede. La ley cero nos dice que podemos determinar si dos sistemas están en equilibrio térmico sin ponerlos en contacto. Imagine que el tercer sistema es un termómetro, que se define más precisamente en la sección siguiente. El tercer sistema se puede usar para comparar la temperatura de los otros dos sistemas; si tienen la misma temperatura, estarán en equilibrio térmico si se ponen en contacto.

1.3 Termometría

La discusión del equilibrio térmico requiere, solamente, que exista un dispositivo, llamado **termómetro**, que puede medir el calor o frío relativos. Sin embargo, el trabajo científico requiere una escala cuantitativa. Para cualquier termómetro útil, la temperatura empírica, t, debe ser un valor único, continuo y una función monótona de alguna propiedad del sistema termométrico, designada por x. Ejemplos de propiedades termométricas son el volumen de un líquido, la resistencia eléctrica de un metal o semiconductor y la fuerza electromotriz generada en la unión de dos metales diferentes. El caso más simple que podemos imaginar es aquel en que la temperatura empírica, t, está relacionada linealmente con el valor de la propiedad termométrica, x:

$$t(x) = a + bx \tag{1.3}$$

La Ecuación (1.3) define una **escala de temperatura** en términos de una propiedad termométrica específica, fijadas las constantes a y b. La constante a determina el cero de la escala de temperatura, ya que $t(0) = a$, y la constante b determina el tamaño de la unidad de temperatura, denominada grado.

Uno de los primeros termómetros prácticos fue el de mercurio en vidrio. Utiliza la propiedad de que el volumen de mercurio aumenta monótonamente en el intervalo de temperatura del estado líquido (entre -38.8ºC y 356.7ºC). En 1745 Carolus Linnaeus proporcionó una escala asignando arbitrariamente los valores 0 y 100 a los puntos de congelación y ebullición del agua, respectivamente. Este intervalo se dividió en 100 grados iguales, que

[2] En esta discusión, se supone que el Styrofoam es un aislante perfecto.

con el mismo tamaño también se usan fuera de dicho intervalo. Debido a que hay 100 grados entre los dos puntos de calibración, se denominó **escala centígrada.**

En la actualidad la escala centígrada se ha visto reemplazada por la **escala Celsius** que está más extendida. La escala Celsius (denotada en unidades de ºC) es similar a la escala centígrada. Sin embargo, en lugar de estar determinada por dos puntos fijos, la escala Celsius lo está por un punto de referencia fijo en que el hielo, agua líquida y agua gaseosa están en equilibrio. Este punto se denomina punto triple (*Véase* Sección 8.2) y se le asigna el valor 0.01ºC. En la escala Celsius el punto de ebullición del agua a la presión de 1 atmósfera es 99.975 ºC. El tamaño del grado es el mismo que en la escala centígrada.

Pese a que la escala Celsius es hoy la más empleada del mundo, los valores numéricos para esta escala de temperatura son completamente arbitrarios. Sería preferible tener una escala de temperatura derivada directamente de principios físicos. Existe tal escala, y se denomina **escala de temperatura termodinámica** o **escala de temperatura absoluta**. Para tal escala, la temperatura es independiente de la substancia usada en el termómetro y la constante a en la Ecuación (1.3) es cero. El **termómetro de gas** es un termómetros práctico con el que se puede medir la temperatura absoluta. La propiedad termométrica es la dependencia de la temperatura con P para un gas diluido a V constante. El termómetro de gas proporciona el estándar internacional para la termometría a muy bajas temperaturas. A temperaturas intermedias el estándar es una resistencia eléctrica de un hilo de platino y a temperaturas muy altas, la energía irradiada por la plata incandescente.

¿Cómo se usa el termómetro de gas para medir la temperatura termodinámica? Las medidas que hizo Robert Boyle en el siglo XIX demostraron que la presión ejercida por una cantidad fija de gas a V constante varía linealmente con la temperatura de la escala centígrada como se muestra en la Figura 1.2. En la época de los experimentos de Boyle, no se alcanzaban temperaturas por debajo de -30ºC. Sin embargo, los datos de P frente a T se pueden extrapolar al límite del valor de T para el que $P \to 0$. Las líneas rectas obtenidas para diferentes valores de V se cortan en un punto del eje T, situado próximo a -273ºC.

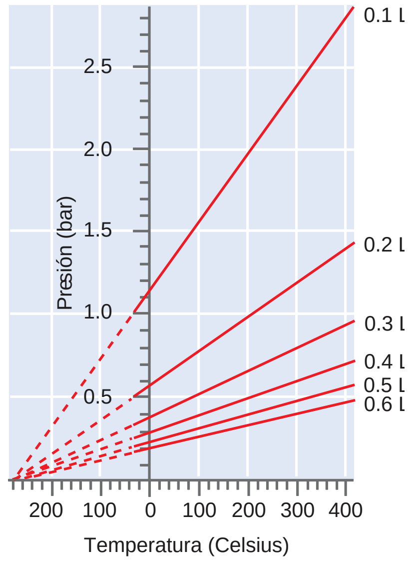


FIGURA 1.2
Se muestra la presión ejercida por 5.00×10^{-3} moles de un gas diluido en función de la temperatura medida en la escala Celsius para diferentes volúmenes fijos. La porción punteada indica que los datos se extrapolan a temperaturas más bajas que las que pudo alcanzar experimentalmente Boyle.

Los datos muestran que a V constante, la presión P varía con la temperatura como

$$P = c + dt \tag{1.4}$$

donde t es la temperatura en la escala Celsius, y c y d son constantes experimentales.

La Figura 1.2 muestra que todas las líneas se cortan en un punto, incluso para gases diferentes. Esto sugiere un punto de referencia único para la temperatura, en lugar de los dos puntos de referencia usados para construir la escala centígrada. El valor cero se da a la temperatura a la que $P \to 0$. Sin embargo, esto no es suficiente para definir la escala de temperatura, debido a que el tamaño del grado no está definido. Por convenio, el tamaño del grado de la escala de temperatura absoluta se hace igual al de la escala Celsius, ya que la escala Celsius estaba muy extendida cuando se formuló la escala de la temperatura absoluta. Con estas dos elecciones, las escalas absoluta y Celsius están relacionadas mediante la Ecuación (1.5). La escala empleada por el termómetro de gas ideal es la escala de temperatura absoluta usada en Termodinámica. La unidad de temperatura en esta escala se llama **kelvin**, abreviada K (sin el signo de grado):

$$T(\text{K}) = T(^{o}\text{C}) + 273.15 \tag{1.5}$$

Usando como referencia el punto triple del agua la temperatura absoluta T(K), medida por un termómetro de gas ideal viene dada por

$$T(\text{K}) = 273.16 \frac{P}{P_{pt}} \tag{1.6}$$

donde P_{pt} es la presión correspondiente al punto triple del agua. En esta escala, el volumen de un gas ideal es directamente proporcional a su temperatura; si la temperatura se reduce a la mitad del valor inicial, V se reduce también a la mitad de su valor inicial. En la práctica, se deben tener en cuenta las desviaciones de la ley del gas ideal de los gases reales, cuando

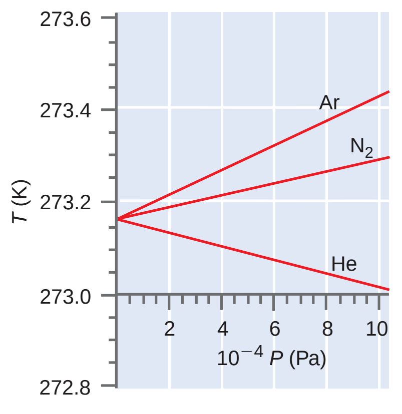


FIGURA 1.3
La temperatura medida en un termómetro de gas definida por la Ecuación (1.6) es independiente del gas usado solamente en el límite $P \to 0$.

se use en los termómetros de gas. Los datos obtenidos con un termómetro de gas usando He, Ar y N_2 para una temperatura muy próxima a T_{pt}, exhiben el comportamiento de la Figura 1.3. Vemos que la temperatura sólo llega a ser independiente de P y del gas usado en el termómetro si los datos se extrapolan a presión cero. Es en este límite que el termómetro de gas proporciona una medida de la temperatura termodinámica. Como 1 bar = 10^5 Pa, solamente se obtienen valores de T independientes del gas, por debajo de P = 0.01 bar. En la Figura 1.4 se muestra la temperatura absoluta en una escala logarítmica junto a los fenómenos físicos asociados.

1.4 Ecuaciones de estado y ley del gas ideal

Los modelos macroscópicos en los que se describe el sistema mediante una serie de variables están basados en la experiencia. Es particularmente útil formular una **ecuación de estado**, que relacione las variables de estado. Usando la escala de temperatura absoluta es posible obtener a partir de la experiencia una ecuación de estado para un gas ideal. Si se mide la presión del He en función del volumen, para diferentes temperaturas, se obtiene una serie de hipérbolas que no se intersectan como las que se muestran en la Figura 1.5. Estas curvas se pueden ajustar a la forma funcional

$$PV = \alpha T \tag{1.7}$$

donde T es la temperatura absoluta definida en la Ecuación (1.6), teniendo que determinar α que es directamente proporcional a la masa del gas empleado. Es útil separar esta dependencia escribiendo $\alpha = nR$, donde n es el número de moles del gas y R es una constante que es independiente del tamaño del sistema. El resultado es la ecuación de estado del gas ideal

$$PV = NkT = nRT \tag{1.8}$$

donde las constantes de proporcionalidad k y R se denominan **constante de Boltzmann** y **constante del gas ideal**, respectivamente; N es el número de moléculas y n es el número de moles de gas. La ecuación de estado dada por la Ecuación (1.8) se conoce como **ley del gas ideal**. Como las cuatro variables están relacionadas a través de la ecuación de estado, tres cualesquiera de esas variables son suficientes para describir completamente el gas ideal. Nótese que es el número total de moles –no el número de moles de un componente del gas, individualmente en una mezcla de gases– el que interviene en la ley del gas ideal.

De esas cuatro variables P y T son independientes de la cantidad de gas, mientras que V y n son proporcionales a la cantidad de gas. Una variable que es independiente del tamaño del sistema (por ejemplo, P y T) se denomina **variable intensiva**, y una que es proporcional al tamaño del sistema (por ejemplo, V) se denomina **variable extensiva**. La Ecuación (1.8) se puede escribir exclusivamente en términos de las variables intensivas

$$P = \rho RT \tag{1.8a}$$

Para un número fijo de moles, la ecuación del gas ideal solamente tiene dos variables intensivas independientes: cualesquiera dos de P,T y ρ.

Para una mezcla de gases ideales

$$PV = \sum_i n_i RT \tag{1.9}$$

y como las moléculas de gas no interactúan entre si, la Ecuación (1.9) se puede poner en la forma

$$P = \sum_i \frac{n_i RT}{V} = \sum_i P_i = P_1 + P_2 + P_3 + \ldots \tag{1.10}$$

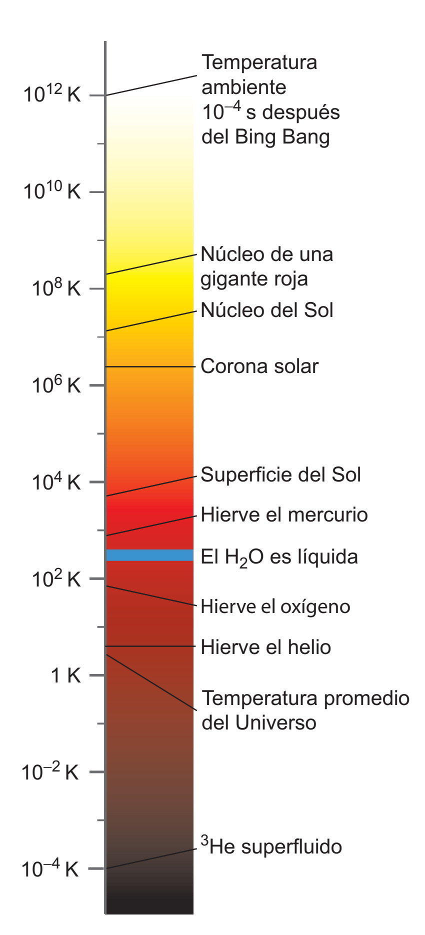


FIGURA 1.4
Se muestra la temperatura absoluta sobre una escala logarítmica, con la temperatura de una serie de fenómenos físicos.

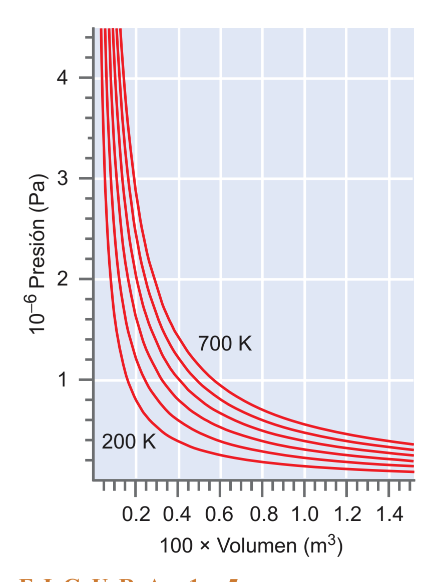


FIGURA 1.5

Ilustración de la relación entre la presión y el volumen de 0.010 moles de He para valores fijos de la temperatura, que difieren en 100 K.

En la Ecuación (1.10), P_i es la presión parcial de cada gas. Esta ecuación establece que cada gas ideal ejerce una presión que es independiente de los demás gases de la mezcla. Tenemos

$$\frac{P_i}{P} = \frac{\dfrac{n_iRT}{V}}{\sum_i \dfrac{n_iRT}{V}} = \frac{\dfrac{n_iRT}{V}}{\dfrac{nRT}{V}} = \frac{n_i}{n} = x_i \tag{1.11}$$

que relaciona la presión parcial de un componente de una mezcla, P_i, con la fracción molar, $x_i = n_i/n$, y la presión total, P.

En el sistema de unidades SI, la presión se mide en las unidades Pascal (Pa), siendo 1 Pa = 1 N/m². El volumen se mide en metros cúbicos y la temperatura en kelvin. Sin embargo, frecuentemente se usan otras unidades de presión, que están relacionadas con el Pascal, como se indica en la Tabla 1.1. En esta tabla, los números que no son exactos se dan con cinco cifras significativas. La otra unidad de volumen comúnmente usada es el litro (L), siendo 1m³=10³ L y 1 L=1 dm³ =10⁻³ m³.

En el sistema SI, la constante R que aparece en la ley del gas ideal tiene el valor de 8.314 J K⁻¹ mol⁻¹, siendo el julio (J) la unidad de energía en el sistema SI. Para simplificar los cálculos para otras unidades de presión y volumen, en la Tabla 1.2 se dan valores de la constante R para diferentes combinaciones.

PROBLEMA EJEMPLO 1.1

Al partir de viaje a las montañas, hinche los neumáticos de su automóvil a la presión remomendada de 3.21 × 10⁵ Pa para un día en que la temperatura es de -5.00°C. Conduzca hacia la playa, donde la temperatura es de 28.0°C. Suponga que el volumen del neumático ha aumentado un 3%. ¿Cuál es la presión final de los neumáticos? El fabricante del neumático indica que no se supere la presión recomendada en más de un 10%. ¿Ha excedido este límite?

Solución

Como el número de moles es constante,

$$\frac{P_iV_i}{T_i} = \frac{P_fV_f}{T_f}; \quad P_f = \frac{P_iV_iT_f}{V_fT_i};$$

$$P_f = \frac{P_iV_iT_f}{V_fT_i} = 3.21\times10^5\,\text{Pa}\times\frac{V_i}{1.03V_i}\times\frac{(273.15+28.0)}{(273.15-5.00)} = 3.50\times10^5\,\text{Pa}$$

Esta presión está dentro del 10% de la presión recomendada.

TABLA 1.1

Unidades de presión y factores de conversión

Unidad de presión	Símbolo	Valor numérico
Pascal	Pa	1 N m⁻² = 1 kg m s⁻²
Atmósfera	atm	1 atm = 101,325 Pa (exactamente)
Bar	ba	1 bar = 10⁵ Pa
Torr o milímetros de Hg	Torr	1 Torr = 101,325/760 = 133.32 Pa
Libras por pulgada cuadrada	psi	1 psi = 6,894.8 Pa

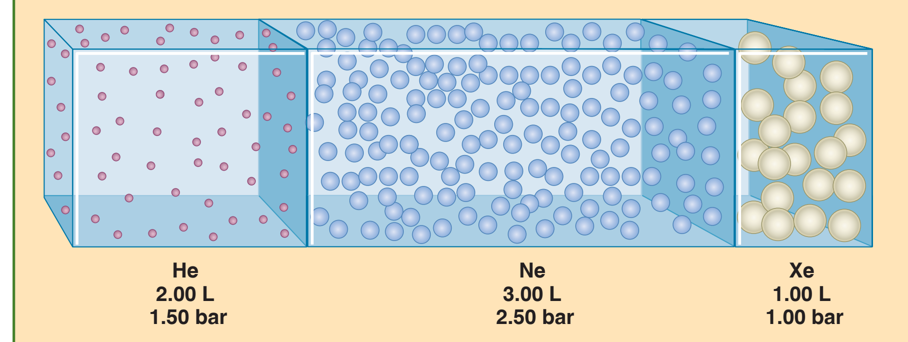
TABLA 1.2

La constante del gas ideal, *R*, en diferentes unidades

$R = 8.314\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$
$R = 8.314\ \text{Pa m}^3\ \text{K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$
$R = 8.314 \times 10^{-2}\ \text{L bar K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$
$R = 8.206 \times 10^{-2}\ \text{L atm K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$
$R = 62.36\ \text{L Torr K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$

PROBLEMA EJEMPLO 1.2

Considere el sistema compuesto mostrado en la siguiente figura que se mantiene a 298 K. Suponiendo el comportamiento del gas ideal, calcular la presión total y la presión parcial de cada componente si se quitan las barreras que separan los compartimentos. Suponga despreciable el volumen de las barreras.



Solución

El número de moles de He, Ne y Xe vienen dados por

$$n_{He} = \frac{PV}{RT} = \frac{1.50\ \text{bar} \times 2.00\ \text{L}}{8.314 \times 10^{-2}\ \text{L bar K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} \times 298\ \text{K}} = 0.121\ \text{mol}$$

$$n_{Ne} = \frac{PV}{RT} = \frac{2.50\ \text{bar} \times 3.00\ \text{L}}{8.314 \times 10^{-2}\ \text{L bar K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} \times 298\ \text{K}} = 0.303\ \text{mol}$$

$$n_{Xe} = \frac{PV}{RT} = \frac{1.00\ \text{bar} \times 1.00\ \text{L}}{8.314 \times 10^{-2}\ \text{L bar K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} \times 298\ \text{K}} = 0.0403\ \text{mol}$$

$$n = n_{He} + n_{Ne} + n_{Xe} = 0.464$$

Las fracciones molares son

$$x_{He} = \frac{n_{He}}{n} = \frac{0.121}{0.464} = 0.261$$

$$x_{Ne} = \frac{n_{Ne}}{n} = \frac{0.303}{0.464} = 0.653$$

$$x_{Xe} = \frac{n_{Xe}}{n} = \frac{0.0403}{0.464} = 0.0860$$

La presión total viene dada por

$$P = \frac{(n_{He} + n_{Ne} + n_{Xe})RT}{V} = \frac{0.464\ \text{mol} \times 8.3145 \times 10^{-2}\ \text{L bar K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} \times 298\ \text{K}}{6.00\ \text{L}}$$
$$= 1.92\ \text{bar}$$

Las presiones parciales sone entonces

$$P_{He} = x_{He}P = 0.261 \times 1.92\ \text{bar} = 0.501\ \text{bar}$$

$$P_{Ne} = x_{Ne}P = 0.653 \times 1.92\ \text{bar} = 1.25\ \text{bar}$$

$$P_{Xe} = x_{Xe}P = 0.0860 \times 1.92\ \text{bar} = 0.165\ \text{bar}$$

1.5 Una breve introducción a los gases reales

La ley del gas ideal proporciona un primer indicio de la utilidad de describir un sistema en términos de parámetros macroscópicos. Sin embargo, también resaltaremos los inconvenientes de no tener en cuenta la naturaleza microscópica del sistema. Por ejemplo, la ley del gas ideal sólo vale para gases a bajas densidades. Los experimentos demuestran que la Ecuación (1.8) es precisa para valores bajos de presión y altos de temperatura, tanto para el He como para el NH_3. ¿Por qué ocurre esto? Los gases reales se discutirán en detalle en el Capítulo 7. Sin embargo, como necesitamos tener en cuenta el comportamiento del gas no ideal en los Capítulos 1 al 6, introducimos en esta Sección una ecuación de estado que es válida a densidades elevadas.

Un gas ideal se caracteriza mediante dos suposiciones: los átomos o moléculas de un gas ideal no interactúan entre sí, y los átomos o moléculas se pueden tratar como masas puntuales. Estas suposiciones tienen un rango de validez limitada, que podemos discutir usando la función energía potencial típica de un gas real, como se muestra en la Figura 1.6. Esta figura muestra la energía potencial de interacción de dos moléculas de gas en función de la distancia entre ellas. El potencial intermolecular se puede dividir en regiones en las que la energía potencial es esencialmente nula ($r > r_{transición}$), negativa (interacción atractiva) ($r_{transición} > r > r_{V=0}$), y positiva (interacción repulsiva) ($r < r_{V=0}$). La distancia $r_{transición}$ no está definida unívocamente y depende de la energía de la molécula. Puede estimarse a partir de la relación $\left|V(r_{transición})\right| \approx kT$.

Cuando la densidad aumenta desde valores muy bajos, las moléculas se aproximan entre sí hasta situarse a unos pocos diámetros moleculares y experimentan una fuerza de van der Waals atractiva de largo alcance, debido a los momentos dipolares moleculares fluctuantes en el tiempo. Esta fuerza de interacción atractiva es proporcional a la polarizabilidad de la carga electrónica de la molécula y es, por tanto, dependiente de la substancia. En la región atractiva, P es menor que la calculada usando la ley del gas ideal, debido a que la interacción atractiva acerca los átomos o moléculas a distancias menores que si no interactuaran. A densidades suficientemente bajas, los átomos o moléculas experimentan una interacción repulsiva de corto alcance debida al solapamiento de las distribuciones de la carga electrónica. A causa de esta interacción, P es mayor que la calculada usando la ley del gas ideal. Vemos que para un gas real, P puede ser mayor o menor que el valor del gas ideal. Nótese que el potencial llega a ser repulsivo para un valor de r mayor que cero. Como consecuencia, el volumen de un gas que esté muy por encima de su temperatura de ebullición, se aproxima a un valor límite finito conforme P aumenta. En contraste, la ley del gas ideal predice que $V \to 0$ cuando $P \to \infty$

Dada la función energía potencial descrita en la Figura 1.6, ¿bajo qué condiciones es válida la ecuación del gas ideal? Un gas real se comporta idealmente sólo a bajas densidades para las que $r > r_{transición}$, y el valor de $r_{transición}$ es dependiente de la substancia. Los gases reales se discutirán con mayor detalle en el Capítulo 7. Sin embargo, en este punto introducimos una ecuación de estado del gas real, ya que se usará en los siguientes capítulos. La **ecuación de estado de van der Waals** incorpora ambos, el tamaño finito de las moléculas y el potencial atractivo. Tiene la forma

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \tag{1.12}$$

Esta ecuación de estado tiene dos parámetros que dependen de la substancia y deben determinarse experimentalmente. Los parámetros b y a incluyen el tamaño finito de las moléculas y la fuerza de la interacción atractiva, respectivamente. (Los valores de a y b se relacionan en la Tabla 7.4 para unos gases seleccionados). La ecuación de van der Waals es más precisa para calcular la relación entre P, V y T que la ley del gas ideal, debido a que a y b se han optimizado usando resultados experimentales. Sin embargo, hay otras ecuaciones de estado más precisas y válidas en un rango mayor que la ecuación de van der Waals. Tales ecuaciones de estado incluyen hasta 16 parámetros, dependientes de la substancia.

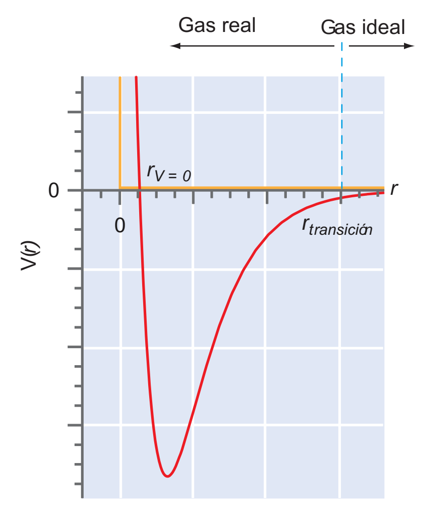


FIGURA 1.6
Se muestra la energía potencial para la interacción de dos moléculas o átomos en función de su separación, r. La curva naranja muestra la función de energía potencial para un gas ideal. La línea azul punteada indica un valor aproximado, r , por debajo del cual se debe usar una ecuación de estado más exacta que la del gas ideal. $V(r) = 0$ a $r = r_{V=0}$ y conforme $r \to \infty$.

PROBLEMA EJEMPLO 1.3

Los parámetros de van der Waals se tabulan, generalmente, en uno de estos dos conjuntos de unidades:

a: Pa m^6 mol^{-2} o bar dm^6 mol^{-2}

b: m^3 mol^{-1} o dm^3 mol^{-1}

Determine el factor de conversión para convertir un sistema de unidades en otro. Nótese que 1 dm^3 = 10^{-3} m^3 = 1 L.

Solución

$$\text{Pa m}^6 \text{ mol}^{-2} \times \frac{\text{bar}}{10^5 \text{ Pa}} \times \frac{10^6 \text{ dm}^6}{\text{m}^6} = 10 \text{ bar dm}^6 \text{ mol}^{-2}$$

$$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1} \times \frac{10^3 \text{ dm}^3}{\text{m}^3} = 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

En el Problema ejemplo 1.4, se compara el volumen molar para el N_2 calculado a baja y alta presión, usando las ecuaciones de estado del gas ideal y de van der Waals.

PROBLEMA EJEMPLO 1.4

a. Calcular la presión ejercida por N_2 a 300 K para volúmenes molares de 250 y 0.100 L usando las ecuaciones de estado del gas ideal y de van der Waals. Los valores de los parámetros a y b para N_2 son 1.370 bar dm^6 mol^{-2} y 0.0387 dm^3 mol^{-1}, respectivamente.

b. Comparar los resultados de los cálculos a las dos presiones. Si la presión P calculada usando la ecuación de van der Waals es mayor que la calculada con la ley del gas ideal, podemos concluir que la interacción repulsiva de las moléculas de N_2 superan la interacción atractiva para el valor dado de la densidad. Un enunciado similar se puede hacer para la interacción atractiva. ¿Es mayor la interacción atractiva o la repulsiva para el N_2 a 300 K y V_m = 0.100 L?

Solución

a. Las presiones calculadas a partir de la ecuación de estado del gas ideal son

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{1 \text{mol} \times 8.314 \times 10^{-2} \text{ L bar mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{250 \text{ L}} = 9.98 \times 10^{-2} \text{ bar}$$

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{1 \text{mol} \times 8.314 \times 10^{-2} \text{ L bar mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{0.100 \text{ L}} = 249 \text{ bar}$$

Las presiones calculadas a partir de la ecuación de estado de van der Waals son

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

$$= \frac{1 \text{mol} \times 8.314 \times 10^{-2} \text{ L bar mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{250 \text{ L} - 1 \text{mol} \times 0.0387 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} - \frac{(1 \text{mol})^2 \times 1.370 \text{ bar dm}^6 \text{ mol}^{-2}}{(250 \text{ L})^2}$$

$$= 9.98 \times 10^{-2} \text{ bar}$$

$$P = \frac{1 \text{mol} \times 8.314 \times 10^{-2} \text{ L bar mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{0.1 \text{ L} - 1 \text{mol} \times 0.0387 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} - \frac{(1 \text{mol})^2 \times 1.370 \text{ bar dm}^6 \text{ mol}^{-2}}{(0.1 \text{ L})^2}$$

$$= 270 \text{ bar}$$

b. Nótese que el resultado es idéntico al de la ley del gas ideal para V_m = 250 L, y el obtenido para V_m = 0.100 L se desvía del resultado de la ley del gas ideal. Como $P^{real} > P^{ideal}$, concluimos que la interacción repulsiva es más importante que la interacción atractiva para estos valores específicos de volumen molar y temperatura.

Vocabulario

adiabática
constante de Boltzmann
constante del gas ideal
diatérmica
ecuación de estado
ecuación de estado de van der Waals
equilibrio
equilibrio térmico
equilibrio termodinámico
escala Celsius
escala centígrada
escala de temperatura
escala de temperatura absoluta
escala de temperatura termodinámica
escala kelvin
escala macroscópica
escala microscópica
fracción molar
ley cero de la termodinámica
ley del gas ideal
límite
medio circundante
pared
pared impermeable
pared movible
pared permeable
pared rígida
presión parcial
sistema
sistema abierto
sistema aislado
sistema cerrado
temperatura
Termodinámica Estadística
termómetro
termómetro de gas
variable extensiva
variable intensiva
variables del sistema
variables macroscópicas

Cuestiones sobre Conceptos

C1.1 La posición de los límites entre el sistema y el medio circundante es una elección que debe hacer el termodinámico. Considere un recipiente con agua hirviendo en una habitación hermética. Si el límite se establece justamente en la parte de fuera del agua líquida, ¿el sistema es abierto o cerrado? Si el límite se establece justamente dentro de las paredes de la habitación, ¿el sistema es abierto o cerrado?

C1.2 Las paredes reales nunca son totalmente adiabáticas. Ordene las siguientes paredes en orden creciente de diatermiticidad: hormigón de 1 cm de espesor, vacío de 1cm de espesor, cobre de 1cm de espesor, corcho de 1cm de espesor.

C1.3 ¿Por qué la posibilidad de intercambio de materia o energía apropiada para la variable de interés es una condición necesaria para el equilibrio entre dos sistemas?

C1.4 A temperaturas suficientemente elevadas, la ecuación de van der Waals tiene la forma $P \approx RT/(V_m - b)$. Nótese que la parte atractiva del potencial no tiene influencia en esta expresión. Justifique este comportamiento usando el diagrama de energía potencial de la Figura 1.6.

C1.5 El parámetro a en la ecuación de van der Waals es mayor para el H_2O que para el He. ¿Qué dice esto de la forma de la función potencial de la Figura 1.6 para los dos gases?

Problemas

P1.1 Un matraz sellado con una capacidad de 1.00 dm^3 contiene 5.00 g de etano. El matraz es tan débil que reventará si la presión supera 1.00×10^6 Pa. ¿A qué temperatura la presión del gas excederá la correspondiente a la temperatura de explosión?

P1.2 Considere una mezcla de gas en un matraz de 2.00 dm^3 a 27.0°C. Para cada una de las mezclas siguientes, calcule la presión parcial de cada gas, la presión total y la composición de la mezcla en porcentaje molar:

a. 1.00 g H_2 y 1.00 g O_2
b. 1.00 g N_2 y 1.00 g O_2
c. 1.00 g CH_4 y 1.00 g NH_3

P1.3 Suponga que se mide el producto PV de 1 mol de un gas diluido y se encuentra que PV = 22.98 L atm a 0°C y 31.18 L atm a 100°C. Suponga que es válida la ley del gas ideal con $T = t(°C) + a$, y que el valor de R no se conoce. Determine R y a a partir de las medidas suministradas.

P1.4 Un cilindro de gas comprimido contiene 1.50×10^3 g de N_2 gas a una presión de 2.00×10^7 Pa y una temperatura de 17.1°C. ¿Qué volumen de gas se ha liberado a la atmósfera si la presión final en el cilindro es de 1.80×10^5 Pa? Suponga comportamiento ideal y que la temperatura permanece inalterada.

P1.5 Un globo lleno con 10.50 L de Ar a 18.0°C y 1 atm asciende en la atmósfera a una altura en que la presión es de 248 Torr y la temperatura es de -30.5°C. ¿Cuál es el volumen final del globo?

P1.6 Considere una muestra de 20.0 L de aire húmedo a 60°C y 1 atm en la que la presión parcial del vapor de agua es 0.120 atm.

Suponga que el aire seco tiene una composición de 78.0 % molar de N_2, 21.0 % molar de O_2, y un 1.00 % molar de Ar.

a. ¿Cuáles son los porcentajes molares de cada uno de los gases presentes en la muestra?

b. El porcentaje de humedad relativa se define como %RH = $P_{H_2O}/P^*_{H_2O}$ donde P_{H_2O} es la presión parcial del agua en la muestra y $P^*_{H_2O}$ = 0.197 atm es la presión del vapor del agua en equilibrio a 60°C. El gas se comprime a 60°C hasta que la humedad relativa es del 100%. ¿Qué volumen contiene ahora la mezcla?

c. ¿Qué fracción del agua se condensará, si la presión total de la mezcla aumenta isotérmicamente hasta 200 atm?

P1.7 Una mezcla de 2.50×10^{-3} g de O_2, 3.51×10^{-3} moles de N_2, y 4.67×10^{20} moléculas de CO se ponen en un recipiente de 3.50 L a 5.20°C.

a. Calcule la presión total del recipiente.

b. Calcule las fracciones molares y las presiones parciales de cada gas.

P1.8 El N_2 líquido tiene una densidad de 875.4 kg m^{-3} en su punto de ebullición normal. ¿Qué volumen tendrá un globo a 18.5°C y a una presión de 1.00 atm si se inyectan 2.00×10^{-3} L de N_2 líquido ?

P1.9 Un recipiente rígido de volumen 0.500 m^3 conteniendo H_2 a 20.5°C y a una presión de 611×10^3 Pa se conecta a un segundo recipiente rígido de volumen 0.750 m^3 conteniendo Ar a 31.2°C a una presión de 433×10^3 Pa. Se abre una válvula que los separa y ambos se enfrían a una temperatura de 14.5°C. ¿Cuál es la presión final en los recipientes?

P1.10 Se sitúa una muestra de propano (C_3H_8) en un recipiente cerrado con una cantidad de O_2 que es 3.00 veces la cantidad precisa para oxidar totalmente el propano a CO_2 y H_2O a temperatura constante. Calcule la fracción molar de cada componente en la mezcla resultante, después de la oxidación, suponiendo que el H_2O está presente como gas.

P1.11 Una ampolla de vidrio de volumen 0.136 L contiene 0.7031 g de gas a 759.0 Torr y 99.5°C. ¿Cuál es la masa molar del gas?

P1.12 La presión total de una mezcla de oxígeno e hidrógeno es 1.00 atm. La mezcla se inflama y se elimina el agua. El gas remanente es hidrógeno puro y ejerce una presión de 0.400 atm cuando se mide a los mismos valores de T y V que la mezcla original. ¿Cuál era la composición de la mezcla original en porcentaje molar?

P1.13 Se sabe que una muestra de gas es una mezcla de etano y butano. Una ampolla que tiene 200.0 cm^3 de capacidad se llena con gas a una presión de 100.0×10^3 Pa a 20.0°C. Si el peso del gas en la ampolla es de 0.3846 g, ¿cuál es el porcentaje molar del butano en la mezcla?

P1.14 Cuando Julio César expiró, su última exhalación tuvo un volumen de 500 cm^3 y contenía un 1.00 % molar de argón. Suponga que T = 300 K y P = 1.00 atm en el lugar de su fallecimiento. Suponga, además, que T y P usualmente tienen los mismos valores en cualquier punto de la atmósfera. Si todas las moléculas de CO_2 exhaladas se distribuyen uniformemente en la atmósfera (que para nuestros cálculos tomamos un espesor de 1.00 km), ¿cuántas inhalaciones de 500 cm^3 debemos hacer para inhalar una molécula de Ar exhalada en la última expiración de César? Suponga que el radio de la Tierra es 6.37×10^6 m. [Sugerencia: calcule el número de átomos de Ar en la atmósfera para la geometría simplificada de un plano de área igual a la de la superficie de la Tierra y altura igual al espesor de la atmósfera. *Véase* el Problema 1.15 para la dependencia de la presión barométrica con la altura por encima de la superficie de la Tierra.]

P1.15 La presión barométrica en la atmósfera de la Tierra disminuye con la altura por encima del nivel del mar en la forma $P_i = P_i^0 e^{-M_i gz/RT}$ donde P_i es la presión parcial a la altura z, P_i^0 es la presión parcial del componente i a nivel del mar, g es la aceleración de la gravedad, R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta. Considere una atmósfera que tiene la composicion $x_{N_2} = 0.600$ y $x_{CO_2} = 0.400$ y que T = 300 K. Cerca del nivel del mar, la presión total es 1.00 bar. Calcule las fracciones molares de los dos componentes a la altura de 50.0 km. ¿Por qué es diferente la composición de su valor a nivel del mar?

P1.16 Suponga que el aire tiene una masa molar media de 28.9 g mol^{-1} y que la atmósfera tiene una temperatura de 25.0°C. Calcule la presión barométrica en Denver, donde z = 1600 m. Use la información del Problema P1.15.

P1.17 Calcule la presión ejercida por Ar para un volumen molar de 1.42 L a 300 K usando la ecuación de estado de van der Waals. Los parámetros de van der Waals a y b, para el Ar son 1.355 bar dm^6 mol^{-2} y 0.0320 dm^3 mol^{-1}, respectivamente. En esas condiciones ¿es dominante la porción del potencial atractiva o la repulsiva?

P1.18 Calcule la presión ejercida por el benceno para un volumen molar de 1.42 L a 790 K usando la ecuación de estado de Redlich-Kwong:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T}}\frac{1}{V_m(V_m + b)} = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{\sqrt{T}}\frac{1}{V(V + nb)}$$

Los parámetros Redlich-Kwong a y b para el benceno son 452.0 bar dm^6 mol^{-2} K$^{1/2}$ y 0.08271 dm^3 mol^{-1}, respectivamente. En esas condiciones ¿es dominante la porción del potencial atractiva o la repulsiva?

P1.19 Idee una escala de temperatura, abreviadamente G, para la que la constante del gas ideal sea 1.00 J G^{-1} mol^{-1}.

P1.20 Una mezcla de oxígeno e hidrógeno se analiza pasándola sobre óxido de cobre caliente y a través de un tubo de secado. El hidrógeno reduce el CuO, de acuerdo con la reacción $CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$, y el oxígeno vuelve a oxidar al cobre formado de acuerdo con $Cu + 1/2\ O_2 \rightarrow CuO$. A 25°C y 750 Torr, 100.0 cm^3 de la mezcla rinden 84.5 cm^3 de oxígeno seco, medido a 25°C y 750 Torr después de pasar sobre CuO y el desecador. ¿Cuál es la composición original de la mezcla?

CAPÍTULO 2

Calor, trabajo, energía interna, entalpía, y la primera ley de la Termodinámica

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

En este Capítulo, introducimos la energía interna, *U*. La primera ley de la Termodinámica relaciona ΔU con el calor (*q*) y el trabajo (*w*) que fluye a través de los límites entre el sistema y el medio circundante. Se introducen otros conceptos importantes como la capacidad calorífica, la diferencia entre funciones de estado y de camino y procesos reversibles frente a irreversibles. La entalpía, *H,* se introduce como una forma de energía que puede medirse directamente mediante el flujo de calor en un proceso a presión constante. Demostramos cómo se pueden calcular ΔU, ΔH, *q* y *w* en procesos que implican a gases ideales. ■

2.1 La energía interna y la primera ley de la Termodinámica

En esta Sección nos ocupamos del cambio de la energía del sistema y su medio circundante durante procesos termodinámicos tales como la expansión o compresión de un gas. En Termodinámica, nos interesa la energía interna del sistema, en lugar de la energía asociada al sistema relativa a un sistema de referencia particular. Por ejemplo, un contenedor de gas girando tiene una energía cinética relativa a un observador estacionario. Sin embargo, la energía interna del gas se define relativa al sistema de coordenadas fijo en el contenedor. Desde un punto de vista microscópico, la energía interna puede tomar una de las formas siguientes:

- la energía cinética de las moléculas;
- la energía potencial de los constituyentes del sistema; por ejemplo, un cristal formado por moléculas dipolares que experimentan un cambio de energía potencial cuando se aplica un campo eléctrico al sistema;
- la energía interna en forma de vibraciones y rotaciones moleculares; y
- la energía interna almacenada en forma de enlaces químicos que se puede liberar mediante una reacción química.

A la suma de todas estas formas de energía del sistema se le asigna el símbolo U y se denomina **energía interna**.

La primera ley de la Termodinámica se basa en la experiencia de que la energía no se puede crear ni destruir, si se tienen en cuenta tanto el sistema como el medio ambiente.

Esta ley se puede formular en varias formas equivalentes. Nuestra formulación inicial de esta ley se expresa en la forma:

> La energía interna, *U,* de un sistema aislado es constante.

Esta forma de la primera ley parece poco interesante, puesto que sugiere que en un sistema aislado no ocurre nada. ¿Cómo puede la primera ley decirnos algo acerca de procesos termodinámicos tales como las reacciones químicas? Cuando ocurre un cambio de U en un sistema en contacto con el medio que le rodea, ΔU_{total} viene dado por

$$\Delta U_{total} = \Delta U_{sistema} + \Delta U_{medio} = 0 \tag{2.1}$$

Por tanto, la primera ley se escribe como

$$\Delta U_{sistema} = -\Delta U_{medio} \tag{2.2}$$

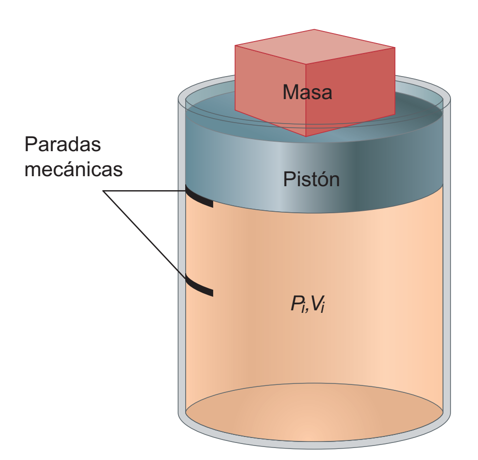
Para cualquier disminución de $U_{sistema}$, U_{medio} debe aumentar exactamente lo mismo. Por ejemplo, si un gas (el sistema) se enfría, y el medio también es un gas, la temperatura del medio debe crecer.

¿Cómo puede cambiar la energía de un sistema? Hay muchas formas de alterar U, varias de las cuales se discuten en este Capítulo. La experiencia demuestra que todos los cambios en un sistema cerrado que no implican reacciones químicas o cambios de fase, se pueden clasificar como calor, trabajo o combinación de ambos. Por tanto, la energía interna de tal sistema solamente puede cambiar por el flujo de calor o trabajo a través de los límites entre el sistema y el medio. Por ejemplo, U para un gas puede crecer calentándolo con una llama o haciendo trabajo de compresión sobre él. Este importante reconocimiento da lugar a la segunda y más útil formulación de la primera ley:

$$\Delta U = q + w \tag{2.3}$$

donde q y w designan calor y trabajo, respectivamente. Usamos ΔU sin subíndice para indicar el cambio de la energía interna del sistema. ¿Qué significamos con calor y trabajo? En las dos secciones siguientes definimos estos importantes conceptos y los distinguimos entre si.

Se usa el símbolo Δ para indicar que ocurre un cambio como resultado de un proceso arbitrario. Los procesos más simples son aquellos en que solamente cambia una de las variables P, V o T. Un proceso a temperatura constante se denomina **isotérmico,** y los términos correspondientes para P y V constantes son **isobáricos** e **isocóricos,** respectivamente.





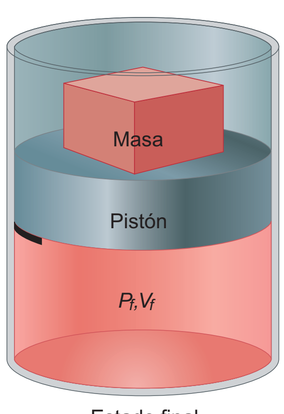


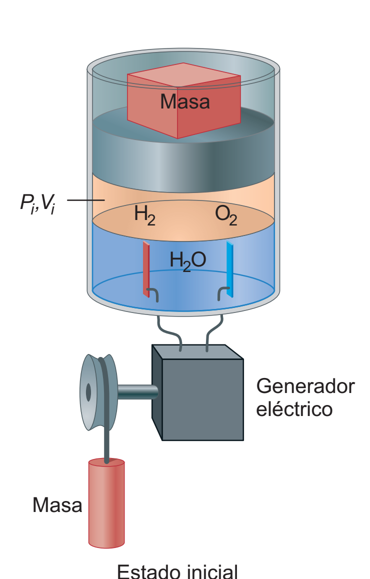
FIGURA 2.1
Se muestra un sistema en el que se está haciendo trabajo de compresión sobre el gas. Las paredes son adiabáticas.

2.2 Trabajo

En esta y las secciones siguientes discutimos las dos vías por las que puede cambiar la energía de un sistema. **Trabajo** en Termodinámica se define como una cantidad de energía que fluye a través de los límites entre el sistema y el medio y que puede usarse para cambiar la altura de una masa en un medio. En la Figura 2.1 se muestra un ejemplo. Definimos el sistema como un gas dentro del cilindro adiabático y el pistón. El medio ambiente es todo aquello no representado en la figura. Cuando el gas se comprime, la altura de la masa en el medio baja y los volúmenes inicial y final se definen por las paradas mecánicas indicadas en la figura.

Consideremos el sistema y el medio, antes y después del proceso mostrado en la Figura 2.1, y notemos que la altura de la masa en el medio ha cambiado. Es este cambio el que distingue calor de trabajo. El trabajo tiene importantes características:

- El trabajo es transitorio porque sólo aparece durante un cambio de estado del sistema y el medio. Solamente la energía, y no el trabajo, está asociada con los estados inicial y final del sistema.
- El efecto neto del trabajo es cambiar la U del sistema y el medio, de acuerdo con la primera ley. Si el único cambio del medio es que una masa sube o baja, ha fluido trabajo entre el sistema y el medio.
- La cantidad de trabajo se puede calcular a partir del cambio en la energía potencial de la masa, $E_{potencial} = mgh$, donde g es la aceleración de la gravedad y h es el cambio en la altura de esa masa, m.
- La convención de signo para el trabajo es la siguiente: si disminuye la elevación de la masa en el medio, w es positiva; si aumenta, w es negativa. En resumen: $w > 0$ si $\Delta U > 0$. Es habitual decir que si w es positivo, el medio efectúa trabajo sobre el sistema. Si w es negativo el sistema efectúa trabajo sobre el medio.



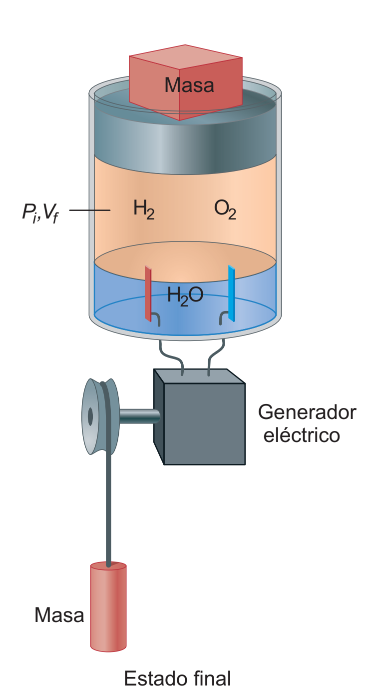


FIGURA 2.2
Se usa la corriente producida por un generador para la electrolisis del agua y, por tanto, efectúa trabajo sobre el sistema, como muestra la bajada de la masa unida al generador. El gas producido en este proceso ejerce un trabajo P–V sobre el medio, como demuestra la elevación de la masa del pistón.

¿Cuánto trabajo se hace en el proceso mostrado en la Figura 2.1? Usando la definición de la Física, se efectúa trabajo cuando un objeto sujeto a una fuerza, **F**, se mueve a través de una distancia, d**l**, de acuerdo con la integral de camino

$$w = \int \mathbf{F}\cdot d\,\mathbf{l} \tag{2.4}$$

Usando la definición de presión como fuerza por unidad de área, el trabajo efectuado para mover la masa viene dado por

$$w = \int \mathbf{F}\cdot d\,\mathbf{l} = -\iint P_{externa}\, dA\, dl = -\int P_{externa}\, dV \tag{2.5}$$

El signo menos aparece debido a la convención de signos para el trabajo. Nótese que la presión que interviene en esta expresión es la presión externa, $P_{externa}$, que no es necesariamente igual a la presión del sistema, P.

En la Figura 2.2, en la que vemos el contenido del cilindro del sistema, se muestra un ejemplo de otro importante tipo de trabajo, el denominado trabajo eléctrico. La corriente eléctrica fluye a través de una disolución acuosa conductora y el agua sufre la electrólisis para producir H_2 y O_2 gaseosos. La corriente se produce mediante un generador, como el que se usa para alimentar la luz de una bicicleta a través del mecanismo de pedaleo. En este caso, el medio hace un trabajo eléctrico sobre el sistema. Como resultado, algo de agua líquida se transforma en H_2 y O_2. Según la electrostática, el trabajo efectuado para transportar una carga, q, a través de una diferencia de potencial, ϕ , es

$$w_{eléctrico} = q\phi \tag{2.6}$$

Para una corriente constante, I, que fluye durante un tiempo, t, $q = It$. Por tanto,

$$w_{eléctrico} = I\phi t \tag{2.7}$$

El sistema también trabaja sobre el medio, aumentando el volumen de la fase gas a presión constante. El trabajo total efectuado es

$$w = w_{PV} + w_{eléctrico} = I\phi t - \int P_{externa}\, dV = I\phi t - P_{externa}\int dV = I\phi t - P_i\,(V_f - V_i) \tag{2.8}$$

Otras formas de trabajo incluyen el trabajo de expansión sobre una superficie, tal como una pompa de jabón, frente a la tensión superficial. La Tabla 2.1 muestra las expresiones para el trabajo para cuatro casos diferentes. Cada uno de esos diferentes tipos de trabajo impone un requerimiento sobre las paredes que separan el sistema del medio. Para poder efectuar los tres primeros tipos de trabajo, los límites deben ser movibles, mientras que para el trabajo eléctrico, deben ser conductores. En el Problema Ejemplo 2.1 se dan varios ejemplos de cálculo de trabajo.

TABLA 2.1

Tipos de trabajo

Tipos de trabajo	Variables	Ecuación para el trabajo	Unidades Convencionales
Cambio de volumen	Presión(P), volumen (V)	$w = -\int P_{externa}\ dV$	Pa m^3 = J
Tensión	Tensión (γ), longitud (l)	$w = -\int \gamma\, dl$	N m = J
Expansión superficial	Tensión superficial (γ), área (σ)	$w = -\iint \gamma\, d\sigma$	(N m^{-1}) (m^2) = J
Eléctrico	Potencial Eléctrico (ϕ), carga eléctrica (q)	$w = \int \phi\, dq$	V C = J

PROBLEMA EJEMPLO 2.1

a. Calcule el trabajo implicado al expandir 20.0 L de un gas ideal hasta un volumen final de 85.0 L frente a una presión externa constante de 2.50 bar.

b. Un globo de agua se expande desde un radio de 1.00 cm a un radio de 3.25 cm. La tensión superficial del agua es 71.99 N m^{-1}. ¿Cuánto trabajo se efectúa en el proceso?

c. Se hace pasar una corriente de 3.20 A a través de un calentador durante 30.0 s. El potencial eléctrico que atraviesa la resistencia es de 14.5 V. Calcule el trabajo efectuado sobre el calentador.

Solución

a. $$w = -\int P_{externa}\ dV = -P_{externa}\ (V_f - V_i)$$

$$= -2.50 \text{ bar} \times \frac{10^5 \text{ Pa}}{\text{bar}} \times (85.0 \text{ L} - 20.0 \text{ L}) \times \frac{10^{-3} \text{ m}^3}{\text{L}} = -16.3 \text{ kJ}$$

b. Se incluye un factor 2 en el cálculo que sigue, debido a que el globo tiene una superficie interna y otra externa:

$$w = -\iint \gamma\, d\sigma = 2\gamma 4\pi(r_f^2 - r_i^2)$$

$$= -8\pi \times 71.99 \text{ N m}^{-1}(3.25^2 \text{ cm}^2 - 1.00^2 \text{ cm}^2) \times \frac{10^{-4} \text{ m}^2}{\text{cm}^2}$$

c. $$w = \int \phi\, dq = \phi q = I\phi t = 14.5 \text{ V} \times 3.20 \text{ A} \times 30.0 \text{ s} = 1.39 \text{ kJ}$$

2.3 Calor

Calor[1] se define en Termodinámica como la cantidad de energía que fluye a través de los límites entre el sistema y el medio, como consecuencia de una diferencia de temperatura

[1] Calor es quizás el término más usado en Termodinámica, afirma Robert Romer [*American Journal of Physics*, 69 (2001), 107–109]. Usualmente, se refiere incorrectamente como si fuera una substancia, como ocurre en la frase "Cierra la puerta, estás dejando salir el calor". Un término igualmente inapropiado es la capacidad calorífica (discutida en la Sección 2.4), debido a que implica que los materiales tienen capacidad de mantener el calor, en lugar de capacidad de almacenar la energía. Usaremos los términos *flujo de calor o transferencia de calor*, para enfatizar la naturaleza transitoria del calor. Sin embargo, no debe pensarse en el calor como si fuera un fluido o una substancia.

entre el sistema y el medio. Al igual que el trabajo, el calor presenta algunas características importantes:

- El calor es transitorio, sólo aparece durante un cambio de estado del sistema y el medio. Sólo la energía, y no el calor, está asociada a los estados inicial y final del sistema y el medio.
- El efecto neto del calor es cambiar la energía interna del sistema y el medio de acuerdo con la primera ley. Si el único cambio en el medio es un cambio de temperatura de un reservorio, el calor ha fluido entre el sistema y el medio. La cantidad de calor que ha fluido es directamente proporcional al cambio de temperatura del reservorio.
- La convención de signo para el calor es la siguiente: si la temperatura del medio disminuye, q es positivo; si aumenta, q es negativo. Es habitual decir que si q es positivo, el calor se retira del medio y se deposita en el sistema. Si q es negativo, el calor se retira del sistema y se deposita en el medio.

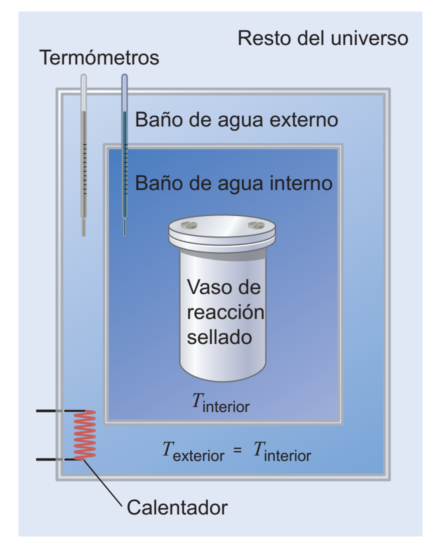


FIGURA 2.3
Se crea un sistema compuesto aislado en el que el medio que rodea al sistema de interés está limitado en toda su extensión. Las paredes que rodean el baño interno de agua son rígidas.

La definición del medio como el resto del universo, que no es sistema es impracticable, porque no es realista buscar a través del universo entero para ver si una masa se ha levantado o bajado y si la temperatura del reservorio ha cambiado. La experiencia muestra que, en general, solamente aquellas partes del universo próximas al sistema interactúan con éste. Se pueden diseñar experimentos para asegurar que éste es el caso, como se muestra en la Figura 2.3. Imagine que tiene interés en una reacción química exotérmica que tiene lugar en un contenedor sellado con paredes diatérmicas. Definimos el sistema como la mezcla de reactante y producto exclusivamente. El matraz que contiene el sistema está inmerso en un baño interno de agua separado de otro baño de agua por un contenedor con paredes rígidas diatérmicas. Durante la reacción, el calor fluye fuera del sistema ($q < 0$), y la temperatura del baño interno de agua aumenta a T_f. Usando un calentador eléctrico, la temperatura del baño de agua externa aumenta, de forma que en cualquier tiempo, $T_{interior} = T_{exterior}$. Debido a esta condición no fluye calor a través de la separación entre los dos baños de agua, y debido a que el contenedor que cierra el baño interno es rígido, no fluye trabajo a través de esta separación. Por tanto, $\Delta U = q + w = 0 + 0 = 0$ *para el sistema compuesto* por el baño de agua interno y todo lo que le acompaña. Por tanto, este sistema es un sistema aislado que no interactúa con el resto del universo. Para determinar q y w para la mezcla de reactante y producto, necesitamos examinar sólo el sistema compuesto y podemos prescindir del resto del universo.

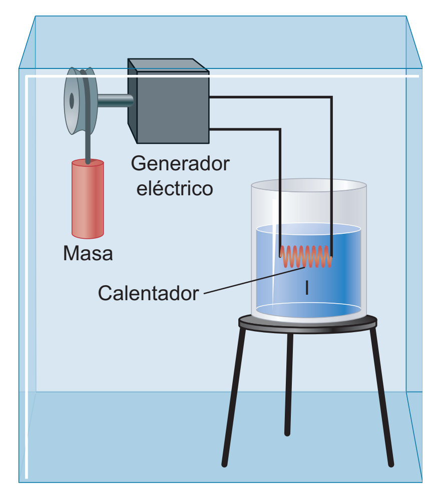
Para enfatizar la distinción entre q y w, y la relación entre q, w y ΔU, discutimos los dos procesos mostrados en la Figura 2.4. Tienen lugar en un sistema aislado, dividido en dos subsistemas, I y II. En ambos casos, el sistema I consta de un líquido en un vaso y el resto, incluyendo las paredes rígidas adiabáticas es el sistema II. Suponemos que la temperatura del líquido está muy por debajo de su punto de ebullición y su presión de vapor es despreciable. Esto asegura que no se ha vaporizado líquido en el proceso, de forma que el sistema es cerrado. El sistema II se puede entender como el medio que rodea al sistema I y viceversa.

En la Figura 2.4a, se usa un mechero Bunsen alimentado por un bombona de propano para calentar el líquido (sistema I). El límite entre los sistemas I y II es la superficie que encierra el líquido y el calor puede fluir entre los sistemas I y II a través de dicha pared. Se observa que la temperatura del líquido aumenta durante el proceso. Por Química General, sabemos que la energía interna de un gas monoatómico aumenta linealmente con T. Este resultado se puede generalizar a sistemas de una sola fase uniforme de composición constante en las que U es una función monótamente creciente de T. Por tanto, como $\Delta T_I > 0$, $\Delta U_I > 0$.

Consideremos los cambios en el sistema II. De la primera ley, $\Delta U_{II} = -\Delta U_I < 0$. Observe que las masas de propano y oxígeno han decrecido y que las masas de H_2O y CO_2 han aumentado como consecuencia de la combustión del propano. Ninguno de los pesos del sistema II han disminuido como consecuencia del proceso, y el volumen de ambos sistemas permanece constante. Concluimos que el sistema II no ha efec-



(a)



(b)

FIGURA 2.4
Dos sistemas **I** y **II** están encerrados en un recinto rígido adiabático. El sistema **I** consta de un líquido en un vaso, en ambos casos. El sistema **II** consta del resto del recinto. (**a**) Proceso en que el líquido se calienta usando una llama. (**b**) Se calienta usando una resistencia a través de la cual fluye una corriente eléctrica.

tuado trabajo sobre el sistema I, esto es, $w = 0$. Por tanto, si $\Delta U_I = q + w > 0$, $q > 0$. Nótese que la pared que separa los sistemas I y II es diatérmica, $T_I = T_{II}$ y por tanto $\Delta T_{II} > 0$. Si $\Delta T_{II} > 0$, ¿por qué es $\Delta U_{II} < 0$? Esta disminución se puede atribuir a la diferencia de energía interna almacenada en los enlaces de los productos de combustión CO_2 y H_2O comparada con la de los reactantes C_3H_8 y O_2. La energía interna U no es una función monótona de T para este sistema, debido a los cambios de composición química producidos en el proceso.

Consideremos la Figura 2.4b. En este caso, el límite entre los sistemas I y II está justamente en la pared interna del vaso, pasa a por la tapa abierta del vaso y llega hasta la superficie externa del calentador. Nótese que el calentador está enteramente en el sistema II. El calor puede fluir entre los sistemas I y II a través de la superficie límite. Mientras cae la masa en el sistema II, la electricidad fluye a través del calentador. La experiencia es que la temperatura del líquido aumenta (sistema I). De nuevo concluimos que $\Delta U_I > 0$. Pero no están claros qué valores tienen q y w.

Para resolver este punto, consideremos los cambios en el sistema II de este sistema compuesto. De la primera ley, $\Delta U_{II} = - \Delta U_I < 0$. Vemos que la masa ha disminuido en el sistema II. ¿Se puede concluir que se ha efectuado trabajo por el sistema II sobre el sistema I? La disminución de masa en el sistema II muestra que se está efectuando trabajo, *pero solamente sobre el calentador, que también está en el sistema II. Esto es así porque el flujo de corriente nunca cruza el límite entre los sistemas*. Por tanto, $w = 0$, donde w es el trabajo efectuado sobre el sistema I. Sin embargo, $\Delta U_I > 0$, de forma que si $w = 0$, $q > 0$. La conclusión es que el aumento de U_I es debido al flujo de calor del sistema II al sistema I causado por la diferencia entre la temperatura del filamento y el líquido. Nótese que debido a que $\Delta U_I + \Delta U_{II} = 0$, se puede calcular el calor que fluye a partir del trabajo eléctrico, $q = w = I\phi t$.

¿Por qué $\Delta U_{II} < 0$ si $\Delta T_{II} > 0$? El valor de U_{II} es la suma de la energía interna de todas las partes del sistema II. El valor de T_{II} aumenta, lo que aumenta la parte térmica de U_{II}. Sin embargo la energía potencial del sistema II disminuye debido a que la masa disminuye en el proceso. El efecto neto de estos dos cambios opuestos es que $\Delta U_{II} < 0$.

Estos ejemplos muestran que la distinción entre calor y trabajo debe hacerse cuidadosamente, con un conocimiento claro de la posición y naturaleza de los límites entre el sistema y el medio que lo rodea.

PROBLEMA EJEMPLO 2.2

Un calentador se sumerge en una muestra de 100 g de H_2O líquida a 100°C en un recipiente aislado sobre una mesa de laboratorio a 1 bar de presión. En este proceso, un 10% del líquido se convierte en gas a presión de 1 bar. Para efectuar la transformación se hace fluir a través del calentador una corriente de 2.00 A procedente de una batería de 12.0 V durante 1.00×10^3 s. Las densidades del agua líquida y gaseosa en esas condiciones son, respectivamente 997 y 0.590 kg m^{-3}.

a. A menudo es útil reemplazar un proceso real por un modelo que exhiba los principales rasgos del proceso. Diseñe un sistema modelo y el medio que le rodea, como el de las Figuras 2.1 y 2.2, que nos permita medir el calor y el trabajo asociados a esta transformación. Para el sistema modelo, defina el sistema y el medio, así como los límites entre ellos.
b. Calcule q y w para el proceso.
c. ¿Cómo puede definir el sistema para un vaso aislado abierto situado sobre la mesa de un laboratorio, de forma que el trabajo se describa adecuadamente?

Solución

a. El sistema modelo se muestra en la figura siguiente. Las paredes del cilindro y el pistón forman las paredes adiabáticas. La presión externa se mantiene constante mediante la aplicación de un peso adecuado.

b. En el sistema mostrado, el calor que entra al agua líquida se puede igualar con el trabajo efectuado sobre el calentador. Por tanto,

$$q = I\phi t = 2.00\ \text{A} \times 12.0\ \text{V} \times 1.00 \times 10^3\ \text{s} = 24.0\,\text{kJ}$$

Conforme el líquido se evapora, el volumen del sistema aumenta bajo una presión externa constante. Por tanto, el trabajo efectuado por el sistema sobre el medio que le rodea es

$$w = P_{externa}\,(V_f - V_i) = 10^5\ \text{Pa} \times \left(\frac{10.0 \times 10^{-3}\ \text{kg}}{0.590\,\text{kg}\,\text{m}^{-3}} + \frac{90.0 \times 10^{-3}\ \text{kg}}{997\,\text{kg}\,\text{m}^{-3}} - \frac{100.0 \times 10^{-3}\ \text{kg}}{997\,\text{kg}\,\text{m}^{-3}} \right)$$

$$= 1.70\,\text{kJ}$$

Nótese que el trabajo eléctrico efectuado sobre el calentador es mucho mayor que el trabajo P-V efectuado en la expansión.

c. Defina el sistema como el líquido en el vaso y el volumen conteniendo solamente moléculas de H_2O en fase gas. Este volumen consta de elementos de volumen desconectados, dispersos en el aire por encima de la mesa del laboratorio.

2.4 Capacidad calorífica

El proceso mostrado en la Figura 2.4 proporciona una vía para cuantificar el calor que fluye en términos del trabajo eléctrico, efectuado por un calentador, $w = I\phi t$, que puede medirse fácilmente. La respuesta de un sistema de una sola fase de composición constante a una entrada de calor es aumentar T. Esto no es así si el sistema sufre una cambio de fase, tal como la vaporización de un líquido. La temperatura de una mezcla en equilibrio de un líquido y un gas en el punto de ebullición permanece constante mientras fluye calor en el sistema. Sin embargo, la masa de la fase gas aumenta a expensas de la fase líquida.

La respuesta del sistema al flujo de calor se describe mediante una importante propiedad termodinámica denominada **capacidad calorífica**. La capacidad calorífica es una propiedad dependiente del material, definida mediante la relación

$$C = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{q}{T_f - T_i} = \frac{\text{đ}q}{dT} \tag{2.9}$$

de modo que C se mide en el sistema de unidades SI, J K^{-1}. Es una cantidad extensiva que, por ejemplo, se duplica cuando lo hace la masa del sistema. A menudo, en cálculos, se usa la capacidad calorífica molar, C_m, que es una cantidad intensiva, cuyas unidades son J K^{-1} mol^{-1}. Experimentalmente, la capacidad calorífica de los fluidos se mide sumergiendo un calentador en un fluido e igualando el trabajo eléctrico efectuado sobre la resistencia, con el flujo calorífico en la muestra. Para sólidos, el calentador rodea al sólido. En ambos casos, los resultados experimentales deben corregirse con el calor perdido por cesión al medio. En la siguiente sección explicamos el significado de la notación $\not{d}q$ para el incremento de una cantidad de calor.

El valor de la capacidad calorífica depende de las condiciones experimentales bajo las cuales se determina. Las condiciones más comunes son volumen constante o presión constante, para las cuales la capacidad calorífica se denota mediante C_V y C_P, respectivamente. Algunos valores de $C_{P,m}$ a 298.15 K para substancias puras están incluidos en las Tablas 2.2 y 2.3 (*Véase* Apéndice B, Tablas de datos), y las fórmulas para calcular $C_{P,m}$ a otras temperaturas para gases y sólidos se dan en las Tablas 2.4 y 2.5, respectivamente (*Véase* Apéndice B, Tablas de datos).

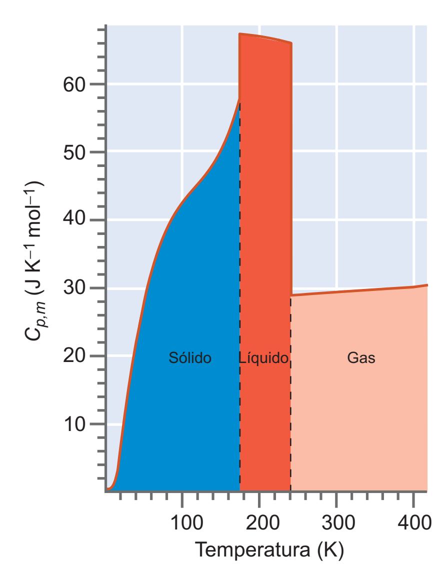


FIGURA 2.5
Se muestra la variación de $C_{P,m}$ con la temperatura para el Cl_2.

En la Figura 2.5 se ilustra como ejemplo la dependencia de $C_{P,m}$ con la T para el Cl_2. Para hacer comprensible la forma funcional $C_{P,m}(T)$ discutimos brevemente las magnitudes relativas de $C_{P,m}$ en las fases sólida, líquida y gaseosa, usando un modelo microscópico. Un sólido se puede ver como una serie de osciladores armónicos interconectados, y el calor que toma da lugar a excitaciones de las vibraciones colectivas del sólido. A muy bajas temperaturas, esas vibraciones no se pueden activar, debido a que el espaciado de los niveles de energía es grande, comparado con kT. En consecuencia, el sólido no puede tomar la energía. Por tanto, $C_{P,m}$ se aproxima a cero conforme T tiende a cero. Para el sólido, $C_{P,m}$ crece rápidamente con T debido a que la energía térmica disponible conforme T crece, es suficiente para activar las vibraciones del sólido. La capacidad calorífica aumenta discontinuamente cuando el sólido se funde a su forma líquida. Esto es así debido a que el líquido retiene todos los modos vibracionales locales del sólido, y tras la fusión son posibles más modos con frecuencias bajas. Por tanto, la capacidad calorífica del líquido es mayor que la del sólido. Conforme el líquido se vaporiza, los modos vibracionales locales se convierten en traslaciones que no pueden almacenar tanta energía como las vibraciones. Por tanto, $C_{P,m}$ decrece discontinuamente con la temperatura de vaporización. La capacidad calorífica en el estado gaseoso aumenta lentamente con la temperatura conforme se activan los modos vibracionales de la molécula. Esos cambios en $C_{P,m}$ se pueden calcular para una substancia específica usando un modelo microscópico y la Termodinámica Estadística, como discutiremos con detalle en el Capítulo 33.

Una vez que se ha determinado la capacidad calorífica de una serie de substancias diferentes, disponemos de una vía adecuada para cuantificar el flujo calorífico. Por ejemplo, a presión constante, el flujo de calor entre el sistema y el medio se puede escribir como

$$q_P = \int_{T_{sis,i}}^{T_{sis,f}} C_P^{sistema}(T)dT = -\int_{T_{alrd,i}}^{T_{alrd,f}} C_P^{alrededores}(T)dT \quad (2.10)$$

Mediante la medición del cambio de temperatura de un reservorio térmico en el medio a presión constante, se puede determinar q_P. En la Ecuación (2.10), el flujo calorífico a presión constante se ha expresado desde la perspectiva del sistema y desde la perspectiva del medio. Se puede escribir una ecuación similar para los procesos a volumen constante. El agua es una elección adecuada para material de los baños de calor en los experimentos, debido a que C_P es casi constante con valor 4.18 J g^{-1} K^{-1} o 75.3 J mol^{-1} K^{-1} en el intervalo de 0° a 100°C.

PROBLEMA EJEMPLO 2.3

El volumen de un sistema que consta de un gas ideal decrece a presión constante. Como resultado, la temperatura de un baño de agua de 1.50 kg en el medio, aumenta 14.2°C. Calcule q_P para el sistema.

Solución

$$q_P = -\int_{T_{alrd,i}}^{T_{alrd,f}} C_P^{alrededores}(T)dT = -C_P^{alrededores}\,\Delta T$$

$$= -1.50\ \text{kg} \times 4.18\ \text{J g}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 14.2\ \text{K} = -89.1\ \text{kJ}$$

¿Cómo están relacionados C_P y C_V en un gas? Consideremos el proceso que se muestra en la Figura 2.6 en que una cantidad fija de calor fluye del medio al gas. En procesos a presión constante, el gas se expande conforme su temperatura aumenta. Por tanto el sistema realiza un trabajo contra el medio que le rodea. Como consecuencia, no todo el calor que fluye sobre el sistema se puede usar para aumentar ΔU. Tal trabajo no se da en el correspondiente proceso a volumen constante y todo el flujo de calor al sistema se puede emplear en aumentar ΔU. Por tanto $dT_p < dT_V$ para el mismo flujo de calor dq . Por esta razón, $C_p > C_V$ para los gases.

El mismo argumento se aplica a los líquidos y sólidos siempre que V aumente con T. Casi todas las substancias siguen este comportamiento, pese a que hay notables excepciones tales como el agua líquida entre 4° y 0°C para la que el volumen aumenta conforme T disminuye. Sin embargo, debido a que ΔV hasta que se caliente es mucho más pequeño que para el gas, la diferencia entre C_P y C_V para un líquido o sólido es mucho más pequeña que para un gas.

Las notas precedentes sobre la diferencia entre C_P y C_V son de naturaleza cualitativa. Sin embargo, las siguientes relaciones cuantitativas son válidas para un gas ideal, y se probarán en el Capítulo 3,

$$C_P - C_V = nR \quad \text{o} \quad C_{P,m} - C_{V,m} = R \tag{2.11}$$

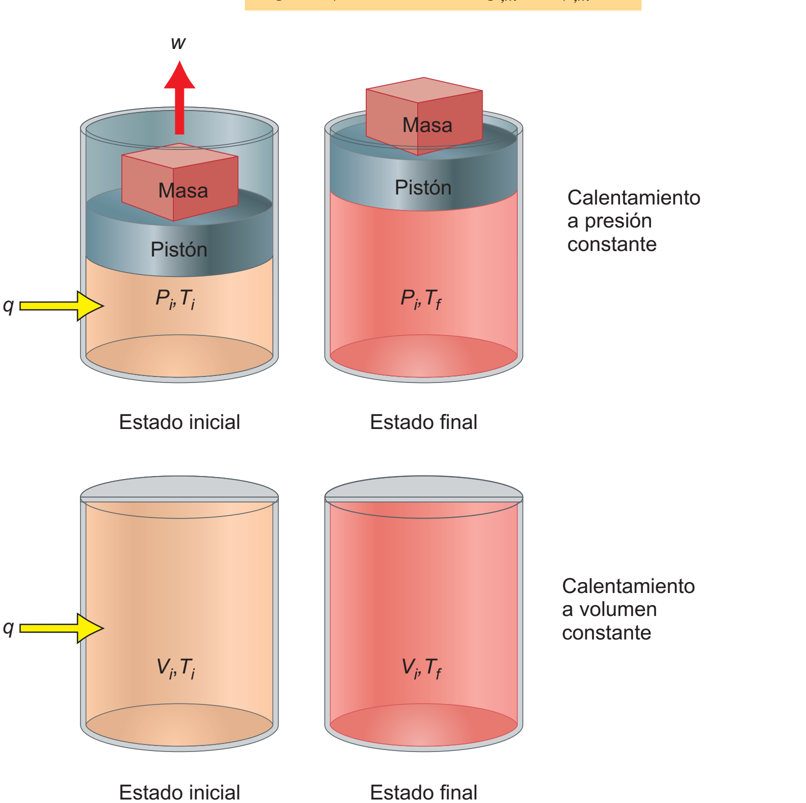


FIGURA 2.6
No todo el flujo de calor al sistema se puede usar para aumentar ΔU en un proceso a presión constante, debido a que el sistema efectúa trabajo sobre el medio conforme se expande. Sin embargo, no se efectúa trabajo calentando a volumen constante.

2.5 Funciones de estado y funciones de camino

Una formulación alternativa de la primera ley es que ΔU es independiente del camino entre el estado inicial y final y depende, únicamente, de los estados inicial y final. Hacemos plausible este enunciado para la energía cinética y el argumento se puede extender a las otras formas de energía relacionadas en la Sección 2.1. Consideremos una sola molécula de masa m, inicialmente a la velocidad v_1. Ahora cambiamos su velocidad incrementalmente siguiendo la secuencia $v_1 \rightarrow v_2 \rightarrow v_3 \rightarrow v_4$. El cambio en la energía cinética siguiendo esta secuencia viene dado por

$$\Delta E_{cinética} = \left(\frac{1}{2}m(v_2)^2 - \frac{1}{2}m(v_1)^2\right) + \left(\frac{1}{2}m(v_3)^2 - \frac{1}{2}m(v_2)^2\right) + \left(\frac{1}{2}m(v_4)^2 - \frac{1}{2}m(v_3)^2\right) = \left(\frac{1}{2}m(v_4)^2 - \frac{1}{2}m(v_1)^2\right) \quad (2.12)$$

Aun cuando v_2 y v_3 pueden tomar cualquier valor arbitrario, no influye en el resultado. Concluimos que el cambio en la energía cinética depende sólo de las velocidades inicial y final y que es independiente del camino entre estos valores. Nuestra conclusión permanece si aumentamos el número de incrementos de velocidad en el intervalo entre v_1 y v_2 en un número grande, arbitrariamente. Como la conclusión vale para todas las moléculas del sistema también vale para ΔU.

Este ejemplo mantiene la conclusión de que ΔU depende solamente de los estados inicial y final y no del camino que conecta ambos estados. Cualquier función que satisfaga esta condición se denomina **función de estado**, debido a que dependen solamente del estado del sistema y no del camino seguido para alcanzarlo. Esta propiedad se puede expresar matemáticamente. Cualquier función de estado, por ejemplo U, debe satisfacer la ecuación

$$\Delta U = \int_i^f dU = U_f - U_i \quad (2.13)$$

Esta ecuación establece que en orden a que ΔU dependa solamente de los estados inicial y final, caracterizados aquí por i y f, el valor de la integral debe ser independiente del camino. En este caso, U se puede expresar como una cantidad infinitesimal, dU, que al integrarla depende sólo de los estados inicial y final. La cantidad dU se denomina diferencial exacta. Diferimos la discusión de las diferenciales exactas al Capítulo 3.

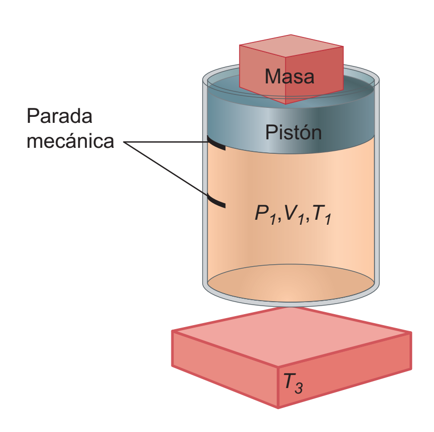
Es útil definir una integral cíclica, denotada por $\oint$, como aplicación a un camino cíclico tal que los estados inicial y final son idénticos. Para cualquier función de estado U,

$$\oint dU = U_f - U_f = 0 \quad (2.14)$$

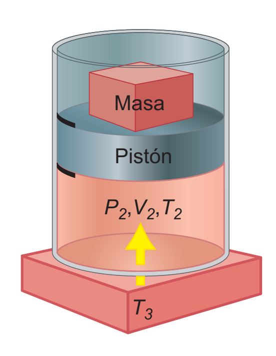
debido a que los estados inicial y final son iguales en un proceso cíclico.

El estado de un sistema de una sola fase para una composición fija está caracterizado por dos cualesquiera de las tres variables P, T y V. Lo mismo es cierto para U. Por tanto, para un sistema de masa fija, U se puede escribir en cualquiera de las tres formas $U(V,T)$, $U(P,T)$ o $U(P,V)$. Imaginemos que un gas de masa fija caracterizado por V_1 y T_1 está confinado en un sistema de pistón y cilindro que está aislado del medio. Hay un reservorio térmico en el medio a la temperatura $T_3 > T_1$. Primeramente comprimimos el sistema desde un volumen inicial de V_1 a un volumen final de V_2 usando una presión externa constante $P_{externa}$. El trabajo está dado por

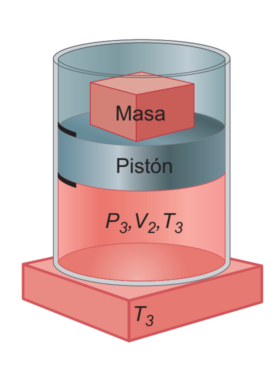
$$w = -\int_{V_i}^{V_f} P_{externa}\, dV = -P_{externa} \int_{V_i}^{V_f} dV = -P_{externa}\,(V_f - V_i) = -P_{externa}\,\Delta V \quad (2.15)$$



Estado inicial



Estado intermedio



Estado final

FIGURA 2.7
Un sistema consistente en un gas ideal contenido en un conjunto de pistón y cilindro. El gas en el estado inicial V_1,T_1 se comprime a un estado intermedio, mientras la temperatura aumenta hasta el valor T_2. Entonces se pone en contacto con un reservorio térmico a T_3, teniendo lugar un aumento adicional de la temperatura. El estado final es V_2,T_3.

Debido a que la altura de la masa en el medio es más baja después de la compresión (*Véase* la Figura 2.7), w es positivo y U aumenta. Como el sistema consta de una sola fase uniforme, U es una función monótona de T y T también crece. El cambio de volumen ΔV se ha elegido tal que la temperatura del sistema T_2 después de la compresión satisfaga la desigualdad $T_1 < T_2 < T_3$.

A continuación sea una cantidad adicional de calor q que fluye entre el sistema y el medio a V constante poniendo en contacto el sistema con el reservorio a la temperatura T_3. Los valores finales de T y V después de esos dos pasos son T_3 y V_2.

Este proceso de dos etapas se repite para diferentes valores de la masa. En cada caso el sistema termina en el mismo estado final, caracterizado por las variables V_2 y T_3. La secuencia de etapas que adopta el sistema desde el estado inicial V_1, T_1 al estado final V_2, T_3 se denomina un **camino**. Cambiando la masa, se genera una serie de caminos diferentes, todos con origen en el estado V_1, T_1 y fin en el estado V_2, T_3. De acuerdo con la primera ley, ΔU para este proceso de dos etapas es

$$\Delta U = U(T_3,V_2) - U(T_1,V_1) = q + w \tag{2.16}$$

Debido a que ΔU es una función de estado, su valor para el proceso de dos etapas descrito, es el mismo para cada uno de los diferentes valores de la masa.

¿Son q y w también funciones de estado? Para este proceso,

$$w = -P_{externa}\,\Delta V \tag{2.17}$$

y $P_{externa}$ es diferente para cada valor de la masa, o para cada camino. Por tanto, w es también diferente para cada camino; se puede tomar un camino de V_1,T_1 a V_2,T_3 y otro camino diferente de V_2,T_3 hacia V_1,T_1. Como el trabajo es diferente en esos caminos, la integral cíclica del trabajo no es igual a cero. Por tanto, w no es una función de estado.

Usando la primera ley para calcular q en cada uno de los caminos, obtenemos el resultado

$$q = \Delta U - w = \Delta U + P_{externa}\,\Delta V \tag{2.18}$$

Como ΔU es la misma en todos los caminos, y w es diferente para cada camino, concluimos que q es también diferente para cada camino. Como en el trabajo, la integral cíclica del calor no es igual a cero. Por tanto, ni q ni w son funciones de estado y se denominan **funciones de camino**.

Como q y w son funciones de camino, no hay diferenciales exactas para el trabajo y el calor. Las cantidades incrementales de estas cantidades se denotan mediante $đq$ y $đw$, en lugar de dq y dw, para resaltar el hecho de que cantidades incrementales de trabajo y calor no son diferenciales exactas. Este es un resultado importante, que se puede expresar matemáticamente.

$$\Delta q \neq \int_i^f đq \neq q_f - q_i \quad \text{y} \quad \Delta w \neq \int_i^f đw \neq w_f - w_i \tag{2.19}$$

De hecho, no hay cantidades tales como $\Delta q, q_f, q_i$ y $\Delta w, w_f, w_i$. Este es un resultado importante. No se puede referir el trabajo o calor poseído por un sistema, debido a que esos conceptos no tienen significado. Después de completar un proceso que implica la transferencia de calor y trabajo entre el sistema y el medio, el sistema y el medio poseen energía interna, pero no poseen ni calor ni trabajo.

Pese a que la discusión precedente puede parecer pedante en una primera lectura, es importante usar los términos trabajo y calor de forma que reflejen el hecho de que no son funciones de estado. Ejemplos de sistemas de interés para nosotros son las baterías, células de combustible, refrigeradores y motores de combustión interna. En cada caso, la utilidad de esos sistemas es que el trabajo y/o el calor fluye entre el sistema y el medio. Por ejemplo, en un refrigerador, la energía eléctrica se usa para extraer el calor del interior del dispositivo y se libera en el medio. Se puede decir que el refrigerador tiene la capacidad de extraer calor, pero sería erróneo hablar de él como que tiene calor. En el motor de combustión interna, la energía química contenida en los enlaces de las moléculas de combustible y en el O_2 se libera con la formación de CO_2 y H_2O. Este cambio en la energía interna se puede usar para hacer girar el

vehículo, por tanto, induciendo un flujo de trabajo entre el vehículo y el medio. Se puede referir la capacidad del motor para efectuar trabajo, pero sería incorrecto referirnos al vehículo o al motor como conteniendo o teniendo trabajo.

2.6 Equilibrio, cambio y reversibilidad

La Termodinámica se puede aplicar solamente a sistemas en equilibrio interno y un requerimiento del equilibrio es que todas las velocidades de cambio de todos los procesos, tales como la difusión o las reacciones químicas sean cero. ¿Cómo podemos reconciliar estos enunciados con nuestros cálculos de q, w y ΔU, asociados al proceso en que hay un cambio macroscópico en el sistema? Para responder a esta pregunta es importante distinguir entre el sistema y el medio, estando en equilibrio interno y sistema y medio estando en equilibrio entre sí.

Discutamos en primer lugar la cuestión del equilibrio interno. Consideremos un sistema de un gas ideal, que satisface la ecuación de estado, $P = nRT/V$. Todas las combinaciones de P, V y T consistentes con esta ecuación de estado forman una superficie en el espacio P–V–T como se muestra en la Figura 2.8. Todos los puntos de la superficie corresponden a estados de equilibrio del sistema. Los puntos que no están en la superficie no corresponden a ningún estado físicamente realizable del sistema. Las situaciones de no equilibrio no se pueden representar en una gráfica tal, debido a que P, V y T no tienen valores únicos para un sistema que no está en equilibrio térmico.

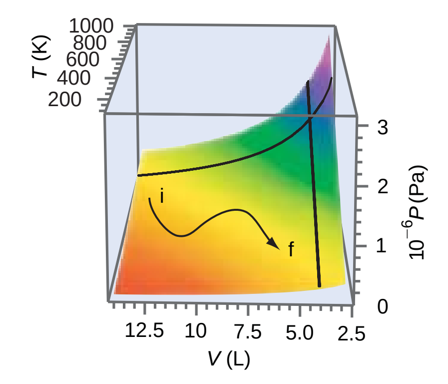


FIGURA 2.8
Todas las combinaciones de presión, volumen y temperatura consistentes con 1 mol de un gas ideal se sitúan en la superficie coloreada. Todas las combinaciones de presión y volumen consistentes con T = 800 K y todas las combinaciones de presión y temperatura consistentes con un volumen de 4.0 L se muestran como curvas en negro que se sitúan en la superficie P–V–T. La tercera curva corresponde a un camino entre un estado inicial i y uno final f que no se efectuán ni a temperatura ni a volumen constante.

Ahora vamos a considerar un proceso en el que el sistema cambia de un estado inicial caracterizado por P_i, V_i y T_i a uno final caracterizado por P_f, V_f y T_f como se muestra en la Figura 2.8. Si la velocidad de cambio de las variables macroscópicas es despreciable, el sistema va desde el estado inicial al final a través de una sucesión de estados de equilibrio internos. Tal proceso se denomina **proceso cuasi-estático**, y mantiene el equilibrio interno. Si la velocidad de cambio es suficientemente grande, las velocidades de difusión y colisión intermolecular pueden no ser suficientemente altas para mantener al sistema en su estado de equilibrio interno. Sin embargo, los cálculos termodinámicos para tales procesos son válidos, mientras sea significativo asignar valores únicos a las variables termodinámicas P, V y T y a la concentración del sistema que sufre el cambio. Para los cambios rápidos, pueden darse fluctuaciones locales en los valores de las variables macroscópicas del sistema. Si esas fluctuaciones son pequeñas, cantidades tales como el trabajo y el calor se pueden calcular todavía usando los valores medios de las variables macroscópicas. Las mismas consideraciones valen para el medio.

El concepto de proceso cuasi-estático nos permite visualizar un proceso en el que el sistema sufre un cambio mayor, en términos de un camino constituido por una secuencia de estados en los que el sistema y el medio están en equilibrio interno. Distinguiremos entre dos clases muy importantes de procesos cuasi-estáticos, los procesos reversibles e irreversibles. Para su discusión es útil considerar el sistema mecánico mostrado en la Figura 2.9. Debido a que las dos masas tienen el mismo valor, la fuerza neta que actúa sobre el final de la cuerda es cero, y las masas no se muevan. Si se sitúa una masa adicional sobre una de las dos masas, el sistema no estará ya en equilibrio mecánico y las masas se moverán. En el límite en que el incremento de la masa tiende a cero, la velocidad a la que las masas iniciales se mueven se aproxima a cero. En este caso, nos referiremos al proceso como **reversible**, significando que la dirección del proceso puede invertirse situando una masa infinitesimal en el otro extremo.

La reversibilidad en un sistema químico se puede ilustrar mediante agua líquida en equilibrio con agua gaseosa rodeadas por un reservorio térmico. El sistema y el medio están, ambos, a la temperatura T. Un crecimiento infinitesimalmente pequeño en T produce un crecimiento pequeño de la cantidad de agua en la fase gaseosa, y un pequeño decrecimiento en la fase líquida. Un decrecimiento igualmente pequeño en la temperatura tiene el efecto opuesto. Por tanto, las fluctuaciones en T dan lugar a las correspondientes fluctuaciones en la composición del sistema. Si un cambio infinitesimal opuesto en la variable que dirige el proceso (la temperatura en este caso) causa una inversión en la dirección del proceso, este es reversible.

Si un cambio infinitesimal en la variable directriz no cambia la dirección del proceso, se dice que el proceso es **irreversible.** Por ejemplo, si se induce un crecimiento grande de la temperatura en un solo paso en un sistema empleando un pulso de calor, la cantidad de agua en la fase gas aumenta abruptamente. En este caso, la composición del sistema no puede volver al estado inicial mediante una disminución infinitesimal de la temperatura. Esta relación es característica de los procesos irreversibles. Pese a que cualquier proceso que tiene lugar a una velocidad rápida en el mundo real es irreversible, los procesos reales se pueden aproximar reversiblemente en el límite apropiado. Por ejemplo, mediante pequeñas variaciones en el potencial eléctrico en una célula electroquímica, la conversión de los reactantes en productos se puede llevar a cabo casi reversiblemente.

2.7 Comparación del trabajo en procesos reversibles e irreversibles

Concluimos en la Sección 2.5 que w no es una función de estado y que el trabajo asociado con el proceso es dependiente del camino. Este enunciado se puede formular cuantitativamente comparando el trabajo asociado con las expansiones reversible e irreversible y la compresión de un gas ideal. Este proceso se discute a continuación y se ilustra en la Figura 2.10.

Consideremos el siguiente proceso irreversible, significando que las presiones interna y externa no son iguales. Una cantidad de un gas ideal está confinado en un cilindro con un pistón movible sin peso. Las paredes del sistema son diatérmicas, permitiendo que el calor fluya entre el sistema y el medio. Por tanto el proceso es isotérmico a la temperatura del medio, T. El sistema está inicialmente definido por las variables T, P_1 y V_1. La posición del pistón está determinada por $P_{externa} = P_1$, que puede cambiarse añadiendo o quitando peso del pistón. Debido a que se mueven horizontalmente, no se efectúa trabajo añadiendo o quitando los pesos. El gas se expande primero a temperatura constante disminuyendo $P_{externa}$ abruptamente al valor P_2 (se quitan los pesos), siendo $P_2 < P_1$. Una cantidad suficiente de calor fluye en el sistema a través de las paredes diatérmicas, para mantener la temperatura en el valor constante T. El sistema está ahora definido por T, P_2 y V_2, donde $V_2 > V_1$. El sistema vuelve entonces a su estado original en un **proceso isotérmico**, aumentando $P_{externa}$ abruptamente a su valor original P_1 (se añaden los pesos). El calor fluye fuera del sistema al medio en esta etapa. El sistema ha vuelto a su estado original y, debido a ello, es un proceso cíclico, $\Delta U = 0$. ¿Son también cero q_{total} y w_{total} para el proceso cíclico? El trabajo total asociado a este proceso cíclico viene dado por la suma de los trabajos de cada etapa individual:

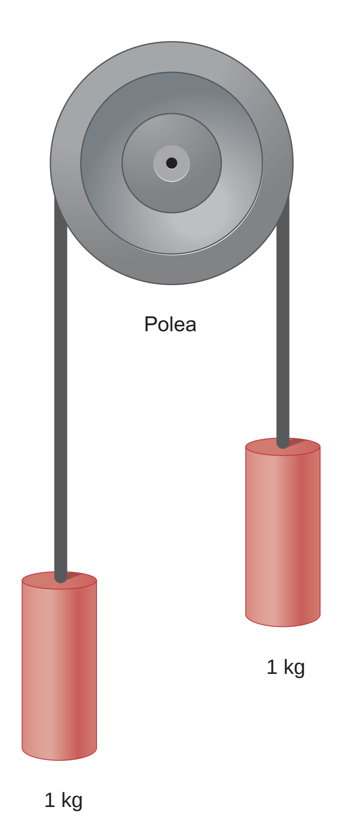


FIGURA 2.9
Dos masas de exactamente 1 kg cada una se conectan mediante una cuerda de masa nula, que se desplaza sin fricción por la polea. El sistema está en equilibrio mecánico y las masas son estacionarias.

$$w_{total} = \sum_i -P_{externa,i}\,\Delta V_i = w_{expansión} + w_{compresión} = -P_2(V_2 - V_1) - P_1(V_1 - V_2) \qquad (2.20)$$

$$= -(P_2 - P_1)\times(V_2 - V_1) > 0 \quad \text{ya que} \quad P_2 < P_1 \quad \text{y} \quad V_2 > V_1$$

La relación entre P y V para el proceso en consideración se muestra gráficamente en la Figura 2.10, en lo que se denomina **diagrama indicador**. Un diagrama indicador es útil ya que el trabajo efectuado en las etapas de expansión y contracción se pueden evaluar a partir del área apropiada en la figura, lo que es equivalente a evaluar la integral $w = -\int P_{externa}\, dV$. Nótese que el trabajo efectuado en la expansión es negativo debido a que $\Delta V > 0$, y el efectuado en la compresión es positivo debido a que $\Delta V < 0$. Como $P_2 < P_1$, la magnitud del trabajo efectuado en el proceso de compresión es mayor que el efectuado en el proceso de expansión y $w_{total} > 0$. ¿Qué se puede decir acerca de q_{total}? La primera ley establece que debido a que $\Delta U = q_{total} + w_{total} = 0$, $q_{total} < 0$.

Llevamos a cabo el mismo proceso cíclico en un ciclo reversible. Una condición necesaria para la reversibilidad es que $P = P_{externa}$ en cada etapa del ciclo. Esto significa que P cambia durante las etapas de expansión y compresión. El trabajo asociado con la expansión es

$$w_{expansión} = -\int P_{externa}\, dV = -\int P\, dV = -nRT\int \frac{dV}{V} = -nRT \ln\frac{V_2}{V_1} \qquad (2.21)$$

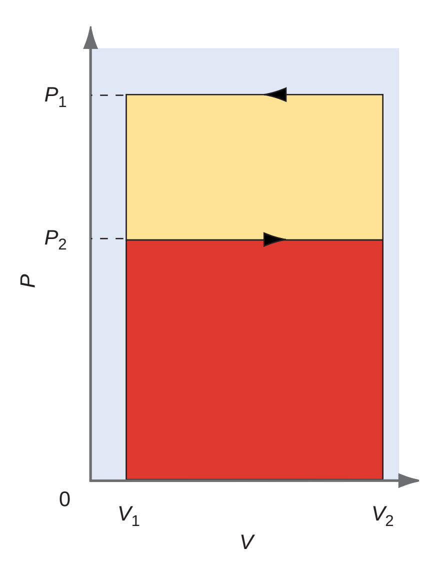


FIGURA 2.10
El trabajo de cada etapa y el trabajo total se pueden obtener a partir de un diagrama indicador. Para la etapa de compresión, w viene dado por el área total en rojo y amarillo; para la etapa de expansión, w viene dado por el área roja. Las flechas indican las direcciones del cambio en V en las dos etapas. El signo de w es opuesto en los dos procesos. El trabajo total en el ciclo es el área amarilla.

Este trabajo se esquematiza en el área roja en el diagrama indicador de la Figura 2.11.

Si este proceso se invierte y se calcula el trabajo de compresión, se obtiene el siguiente resultado:

$$w_{compresión} = -nRT \ln \frac{V_1}{V_2} \tag{2.22}$$

Se ve que la magnitud del trabajo en el proceso directo y en el inverso son iguales. El trabajo total efectuado es este proceso cíclico viene dado por

$$w = w_{expansión} + w_{compresión} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} - nRT \ln \frac{V_1}{V_2} \tag{2.23}$$

$$= -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} + nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$$

Por tanto, el trabajo efectuado en un ciclo isotérmico reversible es cero, de forma que, cómo $\Delta U = q + w$ es una función de estado, $q = -w = 0$ para este proceso reversible. Examinando la altura que alcanzan los pesos en el medio, al final del proceso, vemos que son las mismas que al comienzo del mismo. Como demostraremos en el Capítulo 5, q y w no son iguales a cero para un proceso cíclico reversible si T no es constante.

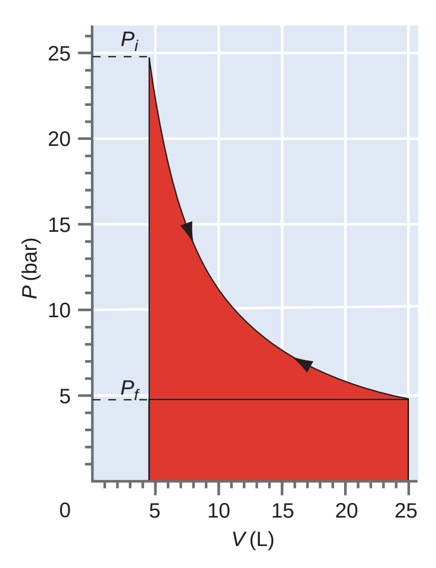


FIGURA 2.11
Diagrama indicador para procesos reversibles. A diferencia de la Figura 2.10, las áreas bajo las curvas P–V son idénticas en la dirección directa e inversa.

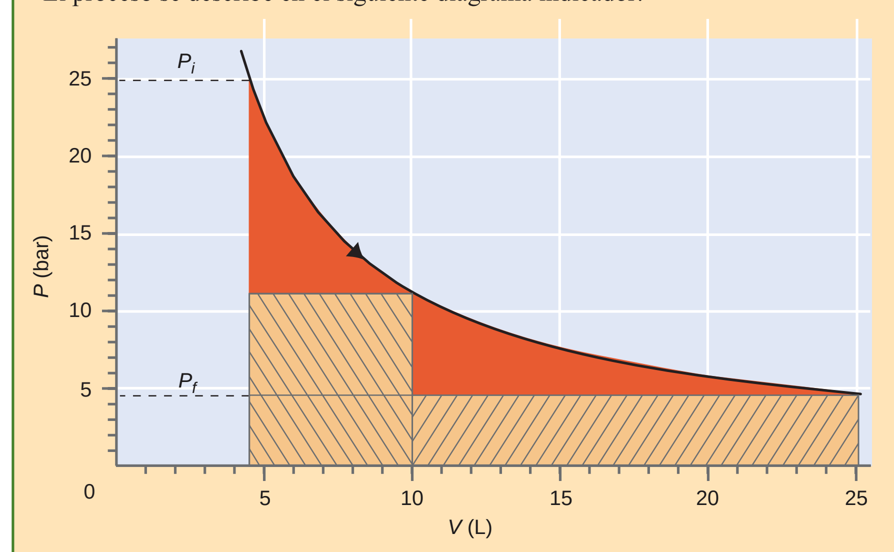
PROBLEMA EJEMPLO 2.4

En este ejemplo, 2.00 moles de un gas ideal sufren una expansión isotérmica a lo largo de tres caminos diferentes: (1) expansión reversible desde $P_i = 25.0$ bar y $V_i = 4.50$ L a $P_f = 4.50$ bar; (2) una sola etapa de expansión frente a una presión externa constante de 4.50 bar, y (3) una expansión de dos etapas consistente inicialmente de una expansión frente a una presión externa constante de 11.0 bar hasta $P = P_{externa}$, seguida de una expansión frente a una presión externa constante de 4.50 bar hasta $P = P_{externa}$.

Calcule el trabajo para cada uno de los procesos. ¿Para cuál de los procesos irreversibles es mayor la magnitud del trabajo?

Solución

El proceso se describe en el siguiente diagrama indicador:



Primeramente calculamos la temperatura constante a la que el proceso discurre, el volumen final, y el volumen intermedio en las dos etapas de la expansión:

$$T = \frac{P_i V_i}{nR} = \frac{25.0 \text{ bar} \times 4.50 \text{ L}}{8.314 \times 10^{-2} \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 2.00 \text{ mol}} = 677 \text{ K}$$

$$V_f = \frac{nRT}{P_f} = \frac{8.314 \times 10^{-2} \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 2.00 \text{ mol} \times 677 \text{ K}}{4.50 \text{ bar}} = 25.0 \text{ L}$$

$$V_{\text{int}} = \frac{nRT}{P_{\text{int}}} = \frac{8.314 \times 10^{-2} \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 2.00 \text{ mol} \times 677 \text{ K}}{11.0 \text{ bar}} = 10.2 \text{ L}$$

El trabajo de un proceso reversible viene dado por

$$w = -nRT_1 \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$= -2.00 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 677 \text{ K} \times \ln \frac{25.0 \text{ L}}{4.50 \text{ L}} = -19.3 \times 10^3 \text{ J}$$

Ahora calculamos el trabajo de los procesos irreversibles de una sola etapa y de dos etapas:

$$w_{\textit{una etapa}} = -P_{\textit{externa}}\, \Delta V = -4.50 \text{ bar} \times \frac{10^5 \text{ Pa}}{\text{bar}} \times (25.00 \text{ L} - 4.50 \text{ L}) \times \frac{10^{-3} \text{ m}^3}{\text{L}}$$
$$= -9.23 \times 10^3 \text{ J}$$

$$w_{\textit{dos etapas}} = -P_{\textit{externa}}\, \Delta V = -11.0 \text{ bar} \times \frac{10^5 \text{ Pa}}{\text{bar}} \times (10.2 \text{ L} - 4.50 \text{ L}) \times \frac{10^{-3} \text{ m}^3}{\text{L}}$$
$$- 4.50 \text{ bar} \times \frac{10^5 \text{ Pa}}{\text{bar}} \times (25.00 \text{ L} - 10.2 \text{ L}) \times \frac{10^{-3} \text{ m}^3}{\text{L}}$$
$$= -12.9 \times 10^3 \text{ J}$$

La magnitud del trabajo es mayor para el proceso de dos etapas que para el de una sola etapa, pero menor que para el proceso irreversible.

El Problema ejemplo 2.4 sugiere que la magnitud del trabajo para el proceso de expansión multietapa aumenta con el número de etapas. Este es el caso, como se muestra en la Figura 2.12. Imaginemos que el número de etapas crece indefinidamente. Conforme n aumenta, la diferencia de presión $P_{externa} - P$ para cada etapa individual disminuye. En el límite en que $n \to \infty$, la diferencia de presión $P_{externa} - P \to 0$ y el área total de los rectángulos del diagrama indicador se aproxima al área bajo la curva reversible. Por tanto, los procesos irreversibles llegan a ser reversibles y los valores de los trabajos se igualan.

En contraste, la magnitud del trabajo de compresión irreversible supera al del proceso reversible, para valores finitos de n y llega a igualarse al del proceso reversible conforme $n \to \infty$. La diferencia entre los procesos de expansión y compresión proviene del requerimiento de que $P_{externa} < P$ al comienzo de cada etapa de expansión, mientras que $P_{externa} > P$ al comienzo de cada etapa de compresión.

Sobre la base de esos cálculos para los ciclos reversible e irreversible, introducimos otro criterio para distinguir entre proceso reversible e irreversible. Supongamos que un sistema sufre un cambio a través de una o varias etapas individuales, y que el sistema vuelve a su estado inicial siguiendo las mismas etapas, pero en orden inverso. El sistema vuelve a su estado inicial porque el proceso es cíclico. Si el medio vuelve también a su estado original (todas las masas a la misma altura y todos los reservorios a sus temperaturas originales), el proceso es reversible. Si el medio no retorna a su estado original, el proceso es irreversible.

A menudo nos interesa extraer trabajo de un sistema. Por ejemplo, la expansión de la mezcla aire–combustible en un motor de un automóvil tras la ignición, proporciona el torque que finalmente empuja las ruedas. ¿Es similar la capacidad de efectuar trabajo para los procesos reversible e irreversible? Esta cuestión se responde

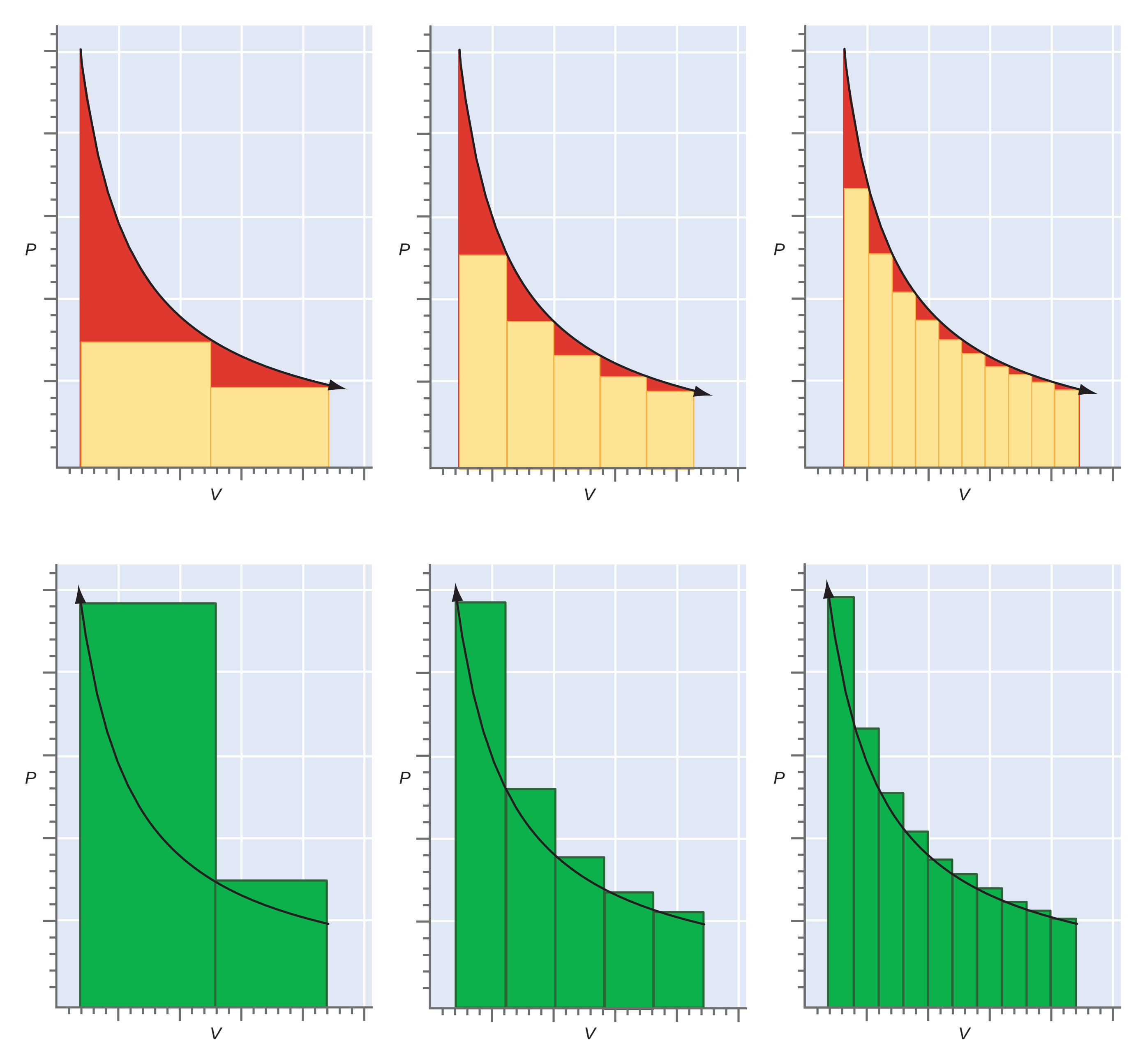


FIGURA 2.12
En la parte superior del cuadro se compara el trabajo efectuado en una expansión (áreas roja y amarilla) con el trabajo efectuado en una serie de procesos de expansión irreversible en varias etapas consecutivas a presión constante (área amarilla). La parte inferior del cuadro muestra resultados análogos para la compresión, donde el área bajo la curva en negro es el trabajo de compresión reversible. Nótese que el trabajo total efectuado por los procesos de expansión y compresión irreversibles se aproxima al reversible conforme el número de etapas aumenta.

usando los diagramas indicadores de las Figuras 2.10 y 2.11 para el caso específico del trabajo de expansión isotérmica, haciendo notar que el trabajo se puede calcular a partir del área bajo la curva P–V. Comparemos el trabajo de expansión de V_1 a V_2 en un solo paso a presión constante, para el caso reversible. Para la expansión en un solo paso, la presión externa constante viene dada por $P_{externa} = nRT/V_2$. Sin embargo, si la expansión se lleva a cabo reversiblemente, la presión del sistema es siempre mayor que este valor. Comparando las áreas en los diagramas indicadores de la Figura 2.12, se ve que

$$\left|w_{reversible}\right| \geq \left|w_{irreversible}\right| \tag{2.24}$$

Por contra, para la etapa de compresión

$$\left|w_{reversible}\right| \leq \left|w_{irreversible}\right| \tag{2.25}$$

El trabajo reversible es el límite inferior del trabajo de compresión y el límite superior del trabajo de expansión. Este resultado para el trabajo de expansión se puede generali-

zar mediante un enunciado válido para todas las formas de trabajo. *El trabajo máximo que se puede extraer de un proceso entre los mismos estados inicial y final, es el que se obtiene bajo las condiciones reversibles*.

Pese a que el enunciado precedente es cierto, sugiere que sería óptimo operar el motor de un automóvil bajo condiciones en las que la presión dentro de los cilindros difiera sólo infinitesimalmente de la presión atmosférica externa. Esto, claramente no es posible. Un motor práctico debe generar un torque sobre el eje, y esto solamente puede ocurrir si la presión del cilindro es apreciablemente mayor que la presión externa. Similarmente, una batería solamente es útil si se puede extraer una corriente significativa, más que infinitesimal. Por operar tales dispositivos bajo condiciones irreversibles, el trabajo obtenido es menor que el límite teóricamente posible efectuado por un proceso reversible.

2.8 Determinación de ΔU e introducción de la entalpía, una nueva función de estado

¿Cómo se puede medir ΔU en un proceso termodinámico? Este será el tópico del Capítulo 4, en el que discutiremos la calorimetría. Sin embargo, este tópico se discute brevemente aquí, con objeto de poder efectuar los cálculos en sistemas de gases ideales en los problemas del final del capítulo. La primera ley establece que $\Delta U = q + w$. Imaginemos que el proceso se lleva a cabo en condiciones de volumen constante y que no es posible un trabajo que no sea de expansión. Como en esas condiciones, $w = -\int P_{externa}\, dV = 0$,

$$\Delta U = q_V \qquad (2.26)$$

La Ecuación (2.26) establece que ΔU se puede determinar experimentalmente midiendo el flujo de calor entre el sistema y el medio en un proceso a volumen constante.

¿Qué dice la primera ley cuando tenemos condiciones reversibles y de presión constante? Escribimos

$$dU = đq_P - P_{externa}\, dV = đq_P - P\, dV \qquad (2.27)$$

e integramos esta expresión entre los estados inicial y final:

$$\int_i^f dU = U_f - U_i = \int đq_P - \int P\, dV = q_P - (P_f V_f - P_i V_i) \qquad (2.28)$$

Nótese que en orden a evaluar la integral que incluye P, debemos conocer la relación funcional $P(V)$ que en este caso es $P_i = P_f = P$. Reordenando la última ecuación, tenemos

$$(U_f + P_f V_f) - (U_i + P_i V_i) = q_P \qquad (2.29)$$

Como P, V y U son todas funciones de estado, $U+PV$ es una función de estado. Esta nueva función de estado se denomina entalpía y su símbolo es H. [Se puede efectuar una demostración más rigurosa de que H es una función de estado invocando la primera ley para U y aplicando el criterio de la Ecuación (3.5) al producto PV.]

$$H \equiv U + PV \qquad (2.30)$$

Al igual que U, H tiene unidades de energía y es una propiedad extensiva. Como demuestra la Ecuación (2.29), para un proceso que solamente implica trabajo P-V se puede determinar ΔH midiendo el flujo de calor entre el sistema y el medio a presión constante:

$$\Delta H = q_P \qquad (2.31)$$

Esta ecuación es la análoga a presión constante de la Ecuación (2.26). Debido a que las reacciones químicas tienen lugar, mucho más frecuentemente, a P constante que a V constante, los cambios de energía miden experimentalmente, monitorizando el flujo de calor, ΔH más que ΔU.

2.9 Cálculo de q,w, ΔU y ΔH para procesos que implican a gases ideales

En esta Sección, discutimos cómo se pueden calcular ΔU y ΔH, así como q y w, a partir de las variables de estado iniciales y finales si se conoce el camino entre ambos estados. Los problemas del final de este Capítulo preguntan cómo calcular q, w, ΔU y ΔH para procesos simples y multietapas. Debido a que, a menudo, es necesario llevar a cabo tales cálculos, el sistema será, generalmente, un gas ideal. El uso de un gas ideal como un sustituto de sistemas más complejos, tiene la significativa ventaja de que las matemáticas son más simples, permitiendo que nos concentremos en el proceso más que en las manipulaciones de las ecuaciones y la evaluación de las integrales.

¿Qué es necesario conocer para calcular ΔU ? La discusión que sigue está restringida a procesos que no incluyen reacciones químicas o cambios de fase. Debido a que U es una función de estado, ΔU es independiente del camino entre los estados inicial y final. Para describir una cantidad fija de un gas ideal (es decir, n es constante) deben conocerse los valores de dos de las variables P, V y T. ¿Es esto también cierto para ΔU en procesos que implican a gases ideales? Para responder a esta cuestión, consideremos la expansión de un gas ideal desde un estado inicial V_1, T_1 al estado final V_2, T_2. En primer lugar suponemos que U es una función de ambas, V y T. ¿Es correcta esta suposición? Como los átomos o moléculas de un gas ideal no interactúan entre sí, U no depende de la distancia entre los átomos o moléculas. Por tanto, U no es una función de V y concluimos que para un gas ideal U debe ser solamente función de T, $\Delta U = \Delta U(T)$.

También sabemos que para un intervalo de temperatura en el que C_V es constante,

$$\Delta U = q_V = C_V(T_f - T_i) \tag{2.32}$$



2.1 Capacidad calorífica.

¿Esta ecuación es válida solamente para V constante? Como para un gas ideal U es función únicamente de T , la Ecuación (2.32) es también válida para procesos que impliquen a gases ideales en los que V no es constante. Por tanto, si se conocen C_V, T_1 y T_2 se puede calcular ΔU sin considerar el camino recorrido entre los estados inicial y final.

¿Cuántas variables se requiren para definir ΔH, para un gas ideal? Escribimos

$$\Delta H = \Delta U(T) + \Delta(PV) = \Delta U(T) + \Delta(nRT) = \Delta H(T) \tag{2.33}$$

Vemos que ΔH es función sólo de T para un gas ideal. En analogía con la Ecuación (2.32)

$$\Delta H = q_P = C_P(T_f - T_i) \tag{2.34}$$

Como ΔH es una función sólo de T, para un gas ideal, la Ecuación (2.34) es válida para todos los procesos con gases ideales, sea P constante o no, mientras sea razonable suponer que C_P es constante. Por tanto, si las temperaturas inicial y final se conocen o se pueden calcular, y si se conocen C_V y C_P se pueden calcular ΔU y ΔH sin considerar el camino, para los procesos que impliquen gases ideales, usando las Ecuaciones (2.32) y (2.34), mientras no se den reacciones químicas ni cambios de fase. Como U y H son funciones de estado, el enunciado previo es cierto tanto para los procesos reversibles como los irreversibles. Recordemos que para un gas ideal $C_P - C_V = nR$, de forma que si se conoce una de las dos, C_V o C_P se puede determinar la otra.

Reparemos en que la primera ley liga q,w y ΔU. Si se pueden calcular dos cualesquiera de estas cantidades, se puede usar la primera ley para calcular la tercera. En el cálculo del trabajo, es frecuente que solamente tenga lugar trabajo de expansión. En este caso siempre se procede partiendo de la Ecuación

$$w = -\int P_{externa}\, dV \tag{2.35}$$



2.2 Compresión isotérmica reversible de un gas ideal

2.3 Compresión y expansión isobárica reversible de un gas ideal

2.4 Calentamiento y enfriamiento isocórico de un gas ideal

2.5 Procesos cíclicos reversibles

Esta integral sólo puede ser evaluar si se conoce la relación funcional entre $P_{externa}$ y V. Un caso frecuente es que $P_{externa}$ = constante, tal que

$$w = -P_{externa}\,(V_f - V_i) \tag{2.36}$$

Como $P_{externa} \neq P$, el trabajo considerado en la Ecuación (2.36) es para un proceso irreversible.

Un segundo caso frecuente es que la presión del sistema y la externa difieran solamente en una cantidad infinitesimal. En este caso, es suficientemente preciso escribir $P_{externa} = P$ y el proceso es reversible:

$$w = -\int \frac{nRT}{V}\,dV \tag{2.37}$$

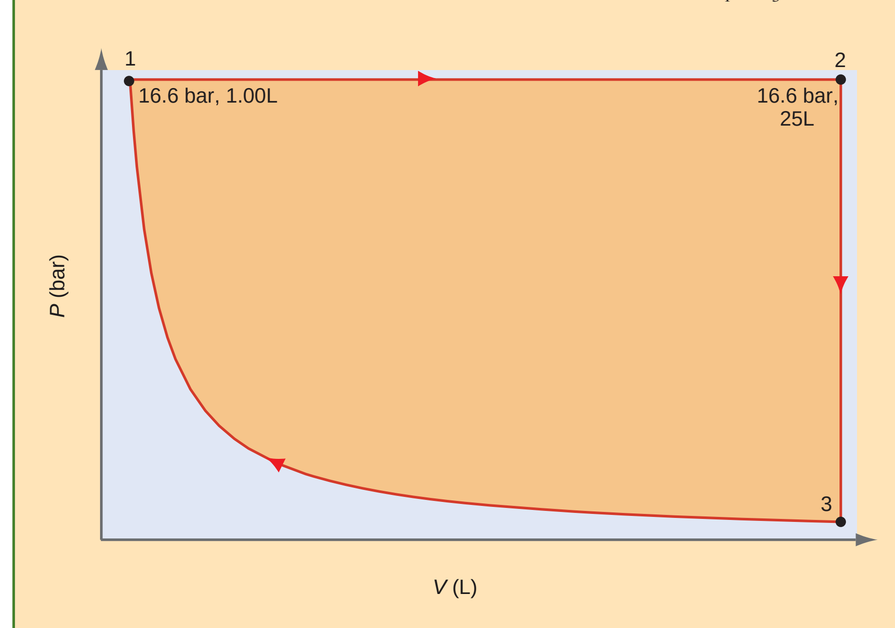
Esta integral sólo se puede evaluar si se conoce T en función de V. El caso más frecuente es un proceso isotérmico, en el que T es constante. Como vimos en la Sección 2.2, para este caso

$$w = -nRT\int \frac{dV}{V} = -nRT\ln\frac{V_f}{V_i} \tag{2.38}$$

Para resolver los problemas termodinámicos, es muy útil comprender el proceso a fondo antes de comenzar el cálculo, porque, a menudo, es posible obtener el valor de uno o más valores de q, w, ΔU y ΔH sin cálculos. Por ejemplo, $\Delta U = \Delta H = 0$ para un proceso isotérmico, debido a que ΔU y ΔH dependen sólo de T. Para un proceso adiabático, $q = 0$ por definición. Si solo es posible trabajo de expansión, $w = 0$ para un proceso a volumen constante. Estas guías se ilustran en los dos problemas ejemplos siguientes.

PROBLEMA EJEMPLO 2.5

Un sistema que contiene 2.50 moles de un gas ideal para el que $C_{V,m} = 20.79\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$ recorre el ciclo incluido en el siguiente diagrama en la dirección indicada por las flechas. El camino curvado corresponde a $PV = nRT$, donde $T = T_1 = T_3$.



a. Calcule q, w, ΔU y ΔH para cada segmento y para el ciclo completo.
b. Calcule q, w, ΔU y ΔH para cada segmento y cada ciclo si se invierte la dirección de todos los procesos.

Solución

Comenzamos preguntándonos cuáles de entre q, w, ΔU y ΔH pueden ser evaluados sin cálculos para alguno de los segmentos. Como el camino entre los estados 1 y 3 es isotérmico, ΔU y ΔH son cero para este segmento. Por tanto a partir de la primera ley, $q_{3\rightarrow 1} = -w_{3\rightarrow 1}$. Por esta razón, sólo necesitamos calcular una de esas dos cantidades. Como $\Delta V = 0$ a lo largo del camino entre los estados 2 y 3, $w_{2\rightarrow 3} = 0$. Por tanto, $\Delta U_{2\rightarrow 3} = q_{2\rightarrow 3}$. De nuevo, sólo necesitamos calcular una de esas dos cantidades. Debido a que el proceso total es cíclico, el cambio de cualquier función de estado. Por tanto, $\Delta U = \Delta H = 0$ para el ciclo sin importar la dirección elegida. Ahora tratamos con cada segmento individualmente.

Segmento 1→ 2

Los valores de n, P_1 y V_1 y P_2 y V_2 se conocen. Por tanto, T_1 y T_2 se pueden calcular usando la ley del gas ideal. Usamos esas temperaturas para calcular ΔU como sigue:

$$\Delta U_{1\rightarrow 2} = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = \frac{nC_{V,m}}{nR}(P_2V_2 - P_1V_1)$$
$$= \frac{2.50\,\text{mol} \times 20.79\,\text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}}{2.50\,\text{mol} \times 0.08314\,\text{L bar K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}} \times (16.6\,\text{bar} \times 25.0\,\text{L} - 16.6\,\text{bar} \times 1.00\,\text{L})$$
$$= 99.6\,\text{kJ}$$

El proceso tiene lugar a presión constante, de forma que

$$w = -P_{externa}(V_2 - V_1) = -16.6\,\text{bar} \times \frac{10^5\,\text{N m}^{-2}}{\text{bar}} \times (25.0 \times 10^{-3}\,\text{m}^3 - 1.00 \times 10^{-3}\,\text{m}^3)$$
$$= -39.8\,\text{kJ}$$

Usando la primera ley

$$q = \Delta U - w = 99.6\,\text{kJ} + 39.8\,\text{kJ} \approx 139.4\,\text{kJ}$$

A continuación calculamos T_2 y entonces $\Delta H_{1\rightarrow 2}$:

$$T_2 = \frac{P_2V_2}{nR} = \frac{16.6\,\text{bar} \times 25.0\,\text{L}}{2.50\,\text{mol} \times 0.08314\,\text{L bar K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}} = 2.00 \times 10^3\,\text{K}$$

A continuación calculamos $T_3 = T_1$

$$T_1 = \frac{P_1V_1}{nR} = \frac{16.6\,\text{bar} \times 1.00\,\text{L}}{2.50\,\text{mol} \times 0.08314\,\text{L bar mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}} = 79.9\,\text{K}$$

$$\Delta H_{1\rightarrow 2} = \Delta U_{1\rightarrow 2} + \Delta(PV) = \Delta U_{1\rightarrow 2} + nR(T_2 - T_1)$$
$$= 99.6 \times 10^3\,\text{J} + 2.5\,\text{mol} \times 8.314\,\text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1} \times (2000\,\text{K} - 79.9\,\text{K}) = 139.4\,\text{kJ}$$

Segmento 2→ 3

Como hemos hecho notar, $w = 0$, y

$$\Delta U_{2\rightarrow 3} = q_{2\rightarrow 3} = C_V(T_3 - T_2)$$
$$= 2.50\,\text{mol} \times 20.79\,\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}(79.9\,\text{K} - 2000\,\text{K})$$
$$= -99.6\,\text{kJ}$$

El resultado numérico es igual en magnitud, pero de signo opuesto a $\Delta U_{1\rightarrow 2}$, debido a que $T_3 = T_1$. Por la misma razón, $\Delta H_{2\rightarrow 3} = -\Delta H_{1\rightarrow 2}$.

Segmento 3→1

Para este segmento, $\Delta U_{3\rightarrow 1} = 0$ y $\Delta H_{3\rightarrow 1} = 0$ como vimos al principio y $w_{3\rightarrow 1} = -q_{3\rightarrow 1}$. Debido a esto, es una compresión isotérmica irreversible,

$$w_{3\to 1} = -nRT\ln\frac{V_1}{V_3} = -2.50\text{ mol}\times 8.314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}\times 79.9\text{ K}\times\ln\frac{1.00\times 10^{-3}\text{m}^3}{25.0\times 10^{-3}\text{m}^3}$$
$$= 5.35\text{ kJ}$$

En la siguiente Tabla se dan los resultados para los segmentos individuales y para el ciclo, en la dirección indicada. Si el ciclo se recorre en la dirección inversa, son iguales todas las magnitudes de todas las cantidades de la Tabla, pero todas de signo contrario.

Camino	q (kJ)	w (kJ)	ΔU (kJ)	ΔH (kJ)
1→2	139.4	−39.8	99.6	139.4
2→3	−99.6	0	−99.6	−139.4
3→1	−5.35	5.35	0	0
Ciclo	34.5	−34.5	0	0

PROBLEMA EJEMPLO 2.6

En este ejemplo, 2.50 moles de un gas ideal con $C_{V,m}$=12.47 J mol^{-1} K^{-1} se expanden adiabáticamente frente a una presión externa constante de 1.00 bar. La temperatura y presión iniciales del gas son 325 K y 2.50 bar, respectivamente. La presión final es 1.25 bar. Calcular la temperatura final, q, w, ΔU y ΔH.

Solución

Como el proceso es adiabático, $q = 0$ y $\Delta U = w$. Por tanto,

$$\Delta U = nC_{v,m}(T_f - T_i) = -P_{externa}\ (V_f - V_i)$$

Usando la ley del gas ideal,

$$nC_{v,m}(T_f - T_i) = -nRP_{externa}\left(\frac{T_f}{P_f} - \frac{T_i}{P_i}\right)$$

$$T_f\left(nC_{v,m} + \frac{nRP_{externa}}{P_f}\right) = T_i\left(nC_{v,m} + \frac{nRP_{externa}}{P_i}\right)$$

$$T_f = T_i\left(\frac{C_{v,m} + \frac{RP_{externa}}{P_i}}{C_{v,m} + \frac{RP_{externa}}{P_f}}\right)$$

$$= 325\text{ K}\times\left(\frac{12.47\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1} + \frac{8.314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}\times 1.00\text{ bar}}{2.50\text{ bar}}}{12.47\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1} + \frac{8.314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}\times 1.00\text{ bar}}{1.25\text{ bar}}}\right) = 268\text{ K}$$

Calculamos $\Delta U = w$ a partir de

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_f - T_i) = 2.5\text{ mol}\times 12.47\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}\times(268\text{ K} - 325\text{ K}) = -1.78\text{ kJ}$$

Como la temperatura baja durante la expansión, la energía interna disminuye:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + nR(T_2 - T_1)$$
$$= -1.78\times 10^3\text{ J} + 2.5\text{ mol}\times 8.314\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}\times(268\text{ K} - 325\text{ K}) = -2.96\text{ kJ}$$

2.10 Expansión y compresión adiabática reversible de un gas ideal



2.6 Calentamiento y enfriamiento adiabático reversible de un gas ideal

La expansión y compresión adiabática de los gases es un proceso meteorológico importante. Por ejemplo, el enfriamiento de una nube conforme asciende en la atmósfera se puede modelar como un proceso adiabático debido a que la transferencia de calor entre la nube y el resto de la atmósfera es lenta en la escala de tiempo de su movimiento ascendente.

Consideremos la expansión adiabática de un gas ideal. Como $q = 0$, la primera ley adopta la forma

$$\Delta U = w \quad \text{o} \quad C_V dT = -P_{externa}\, dV \tag{2.39}$$

Para un proceso adiabático reversible, $P = P_{externa}$, y

$$C_V dT = -nRT\frac{dV}{V} \quad \text{o lo que es igual,} \quad C_V \frac{dT}{T} = -nR\frac{dV}{V} \tag{2.40}$$

Integrando ambos miembros de esta ecuación entre los estados inicial y final,

$$\int_{T_i}^{T_f} C_V \frac{dT}{T} = -nR\int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} \tag{2.41}$$

Si C_V es constante en el intervalo de temperatura T_f - T_i, entonces

$$C_V \ln\frac{T_f}{T_i} = -nR\ln\frac{V_f}{V_i} \tag{2.42}$$

Como para un gas ideal $C_P - C_V = nR$, la Ecuación (2.42) se puede escribir en la forma

$$\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = -(\gamma - 1)\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \quad \text{o lo que es igual,} \quad \frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{1-\gamma} \tag{2.43}$$

donde $\gamma = C_{P,m}/C_{V,m}$. Sustituyendo en la ecuación previa $T_f/T_i = P_fV_f/P_iV_i$ tenemos

$$P_iV_i^{\gamma} = P_fV_f^{\gamma} \tag{2.44}$$

para la expansión o compresión adiabática reversible de un gas ideal. Nótese que nuestra deducción sólo es aplicable a procesos reversibles, porque hemos supuesto que $P = P_{externa}$.

La compresión adiabática reversible de un gas da lugar al calentamiento y una expansión adiabática reversible enfriamiento, como se puede ver en la Figura 2.13. Dos sistemas conteniendo 1 mol de N_2 gas tienen el mismo volumen a $P = 1$ atm. En condiciones isotérmicas, el calor fluye del sistema cuando se comprime a $P > 1$ atm, y hacia el sistema cuando se expande a P < 1 atm, para mantener T constante. En condiciones adiabáticas no fluye calor hacia o desde el sistema. Nótese en la Figura 2.13 que en una compresión adiabática reversible iniciada a 1 atm, $P_{adiabática} > P_{isotérmica}$ para todo $P > 1$ atm. Por tanto, este valor de P debe corresponder al valor de T para el que $T > T_{isotérmica}$. Igualmente, en una expansión adiabática reversible originada a 1 atm, $P_{adiabática} < P_{isotérmica}$ para $P < 1$ atm. Por tanto, este valor de T debe corresponder al valor de T para el que $T < T_{isotérmica}$.

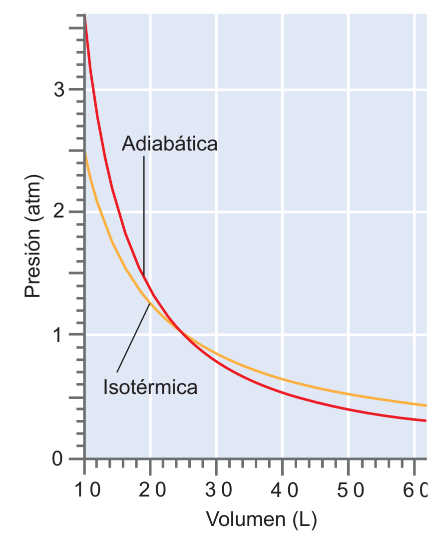


FIGURA 2.13
Dos sistemas conteniendo 1 mol de N_2 tienen los mismos valores de P y V a 1 atm. La curva roja corresponde a una expansión y compresión reversible en torno a $P = 1$ atm bajo condiciones adiabáticas. La curva naranja corresponde a una compresión y expansión reversible en torno a P = 1 atm. bajo condiciones isotérmicas.

PROBLEMA EJEMPLO 2.7

Una masa nubosa que cruza el océano a una altura de 2000 m encuentra una cadena montañosa costera. Cuando sube a una altura de 3500 m pasa sobre las montañas, sufriendo una expansión adiabática. Las presiones a 2000 y 3500 m son

0.802 y 0.602 atm, respectivamente. Si la temperatura inicial de la masa nubosa es 288 K, ¿Cuál es la temperatura de la nube cuando pasa sobre las montañas? Suponga que $C_{P,m}$ para el aire es 28.86 J K^{-1} mol^{-1} y que obedece la ley del gas ideal. Si estuviéramos sobre la montaña, ¿esperaríamos que lloviera o que nevara?

Solución

$$\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = -(\gamma-1)\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = -(\gamma-1)\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\frac{P_i}{P_f}\right) = -(\gamma-1)\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - (\gamma-1)\ln\left(\frac{P_i}{P_f}\right)$$

$$= -\frac{(\gamma-1)}{\gamma}\ln\left(\frac{P_i}{P_f}\right) = -\frac{\left(\dfrac{C_{P,m}}{C_{P,m}-R}-1\right)}{\dfrac{C_{P,m}}{C_{P,m}-R}}\ln\left(\frac{P_i}{P_f}\right)$$

$$= -\frac{\left(\dfrac{28.86 \text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}}{28.86 \text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1} - 8.314 \text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}}-1\right)}{\dfrac{28.86 \text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}}{28.86 \text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1} - 8.314 \text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}}} \times \ln\left(\frac{0.802\,\text{atm}}{0.602\,\text{atm}}\right) = -0.0826$$

$$T_f = 0.9207 T_i = 265 \text{ K}$$

Es de esperar que nieve.

Vocabulario

calor
camino
camino cíclico
capacidad calorífica
diagrama indicador
diferencial exacta
energía interna
entalpía
función de camino
función de estado
isobárico
isocórico
isotérmico
primera ley de la Termodinámica
proceso cuasi-estático
proceso irreversible
proceso isotérmico
proceso reversible
trabajo

Cuestiones sobre conceptos

C2.1 Una corriente eléctrica pasa a través de una resistencia sumergida en un líquido en un contenedor adiabático. La temperatura del líquido varía en 1 °C. El sistema consta solamente de un líquido. ¿Fluye calor o trabajo a través de los límites entre sistema y el medio? Justifique la respuesta.

C2.2 Explique cómo se puede usar una masa de agua en un medio para determinar q en un proceso. Calcule q si la temperatura de un baño de 1.00 kg de agua en el medio aumenta en 1.25°C. Suponga que el medio está a presión constante.

C2.3 Explique la relación entre los términos *diferencial exacta* y *función de estado*.

C2.4 ¿Por qué es incorrecto hablar de calor o trabajo asociado a un sistema?

C2.5 Dos sistemas de gases ideales sufren una expansión reversible partiendo de la misma P y V. Al final de la expansión los dos sistemas tienen el mismo volumen. La presión en el sistema que sufre la expansión adiabática es menor que la del sistema que sufre la expansión isotérmica. Explique este resultado sin hacer uso de ecuaciones.

C2.6 Una copa de agua a 278 K (el sistema) se sitúa en un horno microondas y se conecta un minuto durante el cual comienza a hervir. ¿Cuales de q, w y ΔU son positivas, negativas o nulas?

C2.7 ¿Qué es erróneo en el siguiente enunciado?: *Debido a que una casa bien aislada almacena gran cantidad de calor, la temperatura no caerá mucho cuando la chimenea falle.* Reescriba el enunciado de forma que contenga la misma información pero de manera correcta.

C2.8 ¿Qué es erróneo en el siguiente enunciado?: *Las quemaduras producidas por el vapor de agua a 100°C pueden ser más graves que las causadas por el agua a 100°C debido a que el vapor contiene más calor que el agua.* Reescriba el enunciado de forma que contenga la misma información pero de manera correcta.

C2.9 Describa en qué difieren las expansiones reversibles e irreversibles, discutiendo hasta qué grado se mantiene el equilibrio entre el sistema y el medio.

C2.10 Una reacción química tiene lugar a volumen constante en un recinto separado del medio mediante una pared diatérmica. ¿Se puede decir si la temperatura del medio aumenta, disminuye o permanece la misma en este proceso? Explíquelo.

Problemas

P2.1 3.00 moles de un gas ideal a 27.0°C se expanden isotérmicamente desde un volumen inicial de 20.0 dm^3 hasta un volumen final de 60.0 dm^3. Calcule w para este proceso (a) para una expansión frente a una presión externa constante de 1.00×10^5 Pa y (b) para una expansión reversible.

P2.2 3.00 moles de un gas ideal se comprimen isotérmicamente desde 60.0 a 20.0 L usando una presión externa de 5.00 atm. Calcule q, w, ΔU y ΔH.

P2.3 Un sistema que consta de 57.5 g de agua líquida a 298 K se calienta usando un calentador de inmersión a presión constante de 1.00 bar. Si pasa una corriente de 1.50 a través de una resistencia de 10.0 ohm durante 150 s, ¿Cuál es la temperatura final del agua? La capacidad calorífica del agua se puede encontrar en el Apéndice B.

P2.4 Para 1 mol de un gas ideal, $P_{externa} = P = 200 \times 10^3$ Pa. La temperatura cambia desde 100°C a 25.0°C, y $C_{V,m} = 3/2R$. Calcule q, w, ΔU y ΔH.

P2.5 Considere una expansión isotérmica de 5.25 moles de un gas ideal a 450 K desde una presión inicial de 15.0 bar a una presión final de 3.50 bar. Describa el proceso que produce la mayor cantidad de trabajo efectuado por el sistema con $P_{externa} \geq 3.50$ bar y calcule w. Describa el proceso que produce la menor cantidad de trabajo efectuado por el sistema con $P_{externa} \geq 3.50$ bar y calcule w. ¿Cuál es la menor cantidad de trabajo efectuado sin restricciones en la presión externa?

P2.6 Calcule ΔH y ΔU para la transformación de 1 mol de gas ideal desde 27.0°C y 1.00 atm a 327°C y 17.0 atm si

$$C_{P,m} = 20.9 + 0.042\frac{T}{\text{K}} \text{ en J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

P2.7 Calcule w para la expansión adiabática de 1 mol de un gas ideal a una presión inicial de 2.00 bar desde una temperatura inicial de 450 K hasta una temperatura final de 300 K. Escriba una expresión para el trabajo efectuado en la expansión isotérmica reversible del gas a 300 K, desde una presión inicial de 2.00 bar. ¿Qué valor de la presión final dará el mismo valor de w que la primera parte de este problema? Suponga que $C_{P,m} = 5/2$R.

P2.8 En la expansión adiabática de 1 mol de un gas ideal desde una temperatura inicial de 25.0°C, el trabajo efectuado contra el medio es 1200 J. Si $C_{V,m} = 3/2$R, calcule q, w, ΔU, y ΔH.

P2.9 Un gas ideal sufre una expansión desde un estado inicial descrito por P_i, V_i, T a un estado final descrito por P_f, V_f, T en (a) un proceso a la presión externa P_f y (b) en un proceso reversible. Deducir las expresiones para la mayor masa que se puede subir a la altura h en el medio, en ese proceso.

P2.10 Un neumático de automóvil contiene aire a 320×10^3 Pa a 20.0°C. Se quita la válvula y el aire se expande adiabáticamente frente a una presión externa constante de 100×10^3 Pa hasta $P = P_{externa}$. Para el aire, $C_{V,m} = 5/2$R. Calcule la temperatura final. Suponga un comportamiento de gas ideal.

P2.11 3.50 moles de un gas ideal se expanden desde 450 K y una presión inicial de 5.00 bar a una presión final de 1.00 bar, y $C_{P,m} = 5/2$R. Calcule w para los dos casos siguientes

a. La expansión es isotérmica y reversible.

b. La expansión es adiabática y reversible

Sin el recurso de las ecuaciones, explique por qué el resultado de la parte (b) es mayor o menor que el resultado de la parte (a).

P2.12 Un gas ideal descrito por $T_i = 300$ K, $P_i = 1.00$ bar, y $V_i = 10.0$ L se calienta a volumen constante hasta $P = 10.0$ bar. Entonces sufre una expansión isotérmica reversible hasta $P = 1.00$ bar. A continuación se le hace retornar al estado original extrayendo el calor a presión constante. Describa este proceso cíclico en un diagrama P–V. Calcule w para cada etapa y para el proceso total. ¿Qué valores para w calcularíamos si el ciclo se recorriera en dirección opuesta?

P2.13 3.00 moles de un gas ideal con $C_{V,m} = 3/2$R inicialmente a la temperatura de $T_i = 298$ K y $P_i = 1.00$ bar se encierran en un conjunto adiabático de pistón y cilindro. El gas se comprime situando una masa de 625 kg sobre el pistón de diámetro 20.0 cm. Calcule el trabajo efectuado en este proceso y la distancia que recorre el pistón. Suponga que la masa del pistón es despreciable.

P2.14 Una botella a 21.0°C contiene un gas ideal a una presión de 126.4×10^3 Pa. Se quita el tapón de caucho que cierra la botella. El gas se expande adiabáticamente frente a

una $P_{externa} = 101.9 \times 10^3$ Pa, y en el proceso se expele algo de gas de la botella. Cuando $P = P_{externa}$, rápidamente se pone el tapón. El gas que queda en la botella se calienta suavemente hasta 21.0°C. ¿Cuál es la presión final en la botella para un gas monoatómico, en el que $C_{V,m} = 3/2R$, y para un gas diatómico, en el que $C_{V,m} = 5/2R$?

P2.15 Un perdigón de Zn de masa 10.0 g se introduce en un vaso que contiene H_2SO_4 diluido a la presión de $P = 1.00$ bar y una temperatura de $T = 298$ K. ¿Qué reacción tiene lugar? Calcule w para el proceso.

P2.16 Un mol de gas ideal para el que $C_{V,m} = 20.8$ J K^{-1} mol^{-1} se calienta desde una temperatura inicial de 0°C a una temperatura final de 275°C a volumen constante. Calcule q, w, ΔU y ΔH para este proceso.

P2.17 Un mol de un gas ideal, para el que $C_{V,m} = 3/2R$, inicialmente a 20.0°C y 1.00×10^6 Pa sufre una transformación en dos etapas. Para cada una de las etapas descritas en la siguiente relación, calcule la presión final, así como q, w, ΔU y ΔH. Calcule también q, w, ΔU y ΔH para el proceso completo.

a. El gas se expande isotérmicamente y reversiblemente hasta duplicar el volumen.

b. Desde el comienzo al final de la primera etapa, la temperatura sube hasta 80.0°C a volumen constante.

P2.18 Un mol de un gas ideal con $C_{V,m} = 3/2R$ inicialmente a 298 K y 1.00×10^5 Pa sufre una compresión adiabática reversible. Al final del proceso la presión es de 1.00×10^6 Pa. Calcule la temperatura final del gas. Calcule q, w, ΔU y ΔH para este proceso.

P2.19 Un mol de un gas ideal para el que $C_{V,m} = 3/2R$, se somete a dos cambios sucesivos de estado: (1) Desde 25.0°C y 100×10^3 Pa, el gas se expande isotérmicamente a una presión constante de 20.0×10^3 Pa hasta duplicar el volumen inicial. (2) Al final del proceso previo, el gas se enfría a volumen constante desde 25.0°C a –25.0°C. Calcule q, w, ΔU y ΔH para cada una de las etapas. Calcule también q, w, ΔU y ΔH para el proceso completo.

P2.20 La temperatura de 1 mol de un gas ideal aumenta desde 18.0° a 55.1°C conforme se comprime adiabáticamente el gas. Calcule q, w, ΔU y ΔH para este proceso suponiendo que $C_{V,m} = 3/2R$.

P2.21 Una muestra de 1 mol de un gas ideal para el que $C_{V,m} = 3/2R$ se somete al proceso de dos etapas siguientes: (1) Desde el estado inicial del gas, descrito por $T = 28.0$°C y $P = 2.00 \times 10^4$ Pa, el gas sufre una expansión isotérmica frente a una presión externa constante de 1.00×10^4 Pa hasta que el volumen se duplica. (2) Subsecuentemente, el gas se enfría a volumen constante. La temperatura cae hasta –40.5°C. Calcule q, w, ΔU y ΔH para cada una de las etapas y para el proceso total.

P2.22 Un vaso cilíndrico con paredes rígidas adiabáticas está separado en dos partes por un pistón adiabático sin fricción. Cada parte contiene 50.0 L de un gas monoatómico ideal con $C_{V,m} = 3/2R$. Inicialmente, $T_i = 298$ K y $P_i = 1.00$ bar en cada parte. Lentamente se introduce calor en la parte izquierda usando un calentador eléctrico bajo el pistón que se mueve suficientemente a la derecha para originar una presión final de $P_f = 7.50$ bar en la parte derecha. Considere que la compresión del gas en la parte derecha es un proceso reversible.

a. Calcule el trabajo efectuado sobre la parte derecha en este proceso y la temperatura final en la parte derecha.

b. Calcule la temperatura final en la parte izquierda y la cantidad de calor que fluye en esta parte.

P2.23 Un vaso conteniendo 1 mol de un gas ideal con $P_i = 1.00$ bar y $C_{P,m}$=5/2R está en contacto térmico con un baño de agua. Trate el vaso, gas y agua como si estuviera en equilibrio térmico, inicialmente a 298 K, y como si estuvieran separados del resto del universo por paredes adiabáticas. El vaso, gas y baño de agua tienen una capacidad calorífica media de $C_P = 7500$ J K^{-1}. El gas se comprime reversiblemente a $P_f = 10.5$ bar. ¿Cuál es la temperatura del sistema después de que se haya establecido el equilibrio térmico?

P2.24 La capacidad calorífica de un óxido de plomo sólido viene dada por

$$C_{P,m} = 44.35 + 1.47 \times 10^{-3} \frac{T}{\mathrm{K}} \text{ en J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$$

Calcule el cambio de entalpía de 1 mol de PbO(s) si se enfría desde 500 a 300 K a presión constante.

P2.25 Considere la expansión adiabática de 0.500 mol de un gas monoatómico ideal con $C_{V,m} = 3/2R$. El estado inicial está descrito por $P = 3.25$ bar y $T = 300$ K.

a. Calcule la temperatura final si el gas sufre una expansión reversible hasta una presión final de $P = 1.00$ bar.

b. Calcule la temperatura final si el mismo gas sufre una expansión adiabática frente a una presión externa de $P = 1.00$ bar hasta una presión final de $P = 1.00$ bar.

Explique la diferencia de los resultados para las partes (a) y (b).

P2.26 Un gas ideal sufre una expansión de una sola etapa frente a una presión externa constante $P_{externa}$ a temperatura constante desde T, P_i, V_i, a T, P_f, V_f.

a. ¿Cuál es la masa más grande m que se puede subir hasta la altura h en esta expansión?

b. El sistema vuelve a su estado inicial en una compresión de una sola etapa ¿Cual es la masa más pequeña m que debe caer una altura h para devolver al sistema a su estado inicial?

c. Si $h = 10.0$ cm, $P_i = 1.00 \times 10^6$ Pa, $P_f = 0.500 \times 10^6$ Pa, $T = 300$ K, y n = 1.00 mol, calcule los valores de las masas en las partes (a) y (b).

P2.27 Calcule q, w, ΔU, y ΔH si 1.00 mol de un gas ideal con $C_{V,m} = 3/2R$ sufre una expansión adiabática reversible desde un volumen inicial $V_i = 5.25$ m^3 hasta un volumen final $V_f = 25.5$ m^3. La temperatura inicial es 300 K.

P2.28 Unos neumáticos de bicicleta desinflados llegan a estar notablemente calientes después de ser inflados. Aproximar este proceso como una compresión adiabática reversible. Suponga

que la presión inicial y la temperatura del aire antes de ser introducidos en el neumático son $P_i = 1.00$ bar y $T_i = 298$ K. El volumen final del aire en el neumático es $V_f = 1.00$ L y la presión final es $P_f = 5.00$ bar. Calcule la temperatura final del aire en el neumático. Suponga que $C_{V,m} = 5/2R$

P2.29 Un mol de un gas ideal con $C_{V,m} = 3/2R$ se expande adiabáticamente frente a una presión externa constante de 1.00 bar. La temperatura y presión iniciales son $T_i = 300$ K y $P_i = 25.0$ bar. La presión final es $P_f = 1.00$ bar. Calcule q, w, ΔU y ΔH para el proceso.

P2.30 Un mol de N_2 en un estado definido por $T_i = 300$ K y $V_i = 2.50$ L sufre una expansión reversible isotérmica hasta $V_f = 23.0$ L. Calcule w suponiendo: (a) que el gas está descrito por la ley del gas ideal y (b) que el gas está descrito por la ecuación de estado de van der Waals. ¿Cuál es el porcentaje de error al usar la ley del gas ideal en lugar de la ecuación de van der Waals? Los parámetros de van der Waals para el N_2 se dan en la Tabla 7.4.

Simulaciones, animaciones y problemas basados en la Web

W2.1 Se lleva a cabo una simulación en la que un gas ideal se calienta bajo las condiciones de presión constante o volumen constante. Las cantidades ΔV (o ΔP), w, ΔU y ΔT se determinan en función del calor. Se calcula el calor tomado por el gas bajo P o V constante y se compara con ΔU y ΔH.

W2.2 La compresión y la expansión isotérmica reversible de un gas ideal se simula para diferentes valores de T. El trabajo, w, se calcula a partir de los valores de T y V obtenidos en la simulación. A partir de los resultados se calcula el calor, q y el número de moles de gas del sistema.

W2.3 La compresión y expansión isobárica reversible de un gas ideal se simulan para diferentes valores de la presión del gas cuando fluye el calor de o hacia el medio. Las cantidades q, w, y ΔU se calculan a partir de los valores de ΔT y ΔV obtenidos en la simulación.

W2.4 El calentamiento y enfriamiento isocórico de un gas ideal se simula para diferentes valores del volumen. El número de moles de gas y ΔU se calculan a partir del valor constante V y de los valores de T y P obtenidos en la simulación.

W2.5 Se simulan procesos cíclicos reversibles en los que el ciclo es rectangular o triangular en una representación P- V. Para cada segmento y para el ciclo, se determinan ΔU, q y w. Se determina para un ciclo tipo, la ratio entre el trabajo efectuado sobre el medio y el calor absorbido del medio para diferentes valores de P y V.

W2.6 Se simula el calentamiento y enfriamiento de un gas ideal para diferentes valores de la temperatura inicial. Se determina la cantidad $\gamma = C_{P,m}/C_{V,m}$ así como $C_{P,m}$ y $C_{V,m}$ a partir de P,V y se calculan ΔU y ΔH a partir de los valores de V, T, y P obtenidos en la simulación.

CAPÍTULO 3

La importancia de las funciones de estado: energía interna y entalpía

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

Las propiedades matemáticas de las funciones de estado se utilizan para expresar las cantidades infinitesimales dU y dH como diferenciales exactas. Haciéndolo así se pueden deducir expresiones que relacionan el cambio de U con T y V y el cambio de H con T y P con cantidades accesibles experimentalmente tales como la capacidad calorífica y el coeficiente de expansión térmica. Pese a que tanto U como H son funciones de dos variables cualesquiera de P, V y T, la dependencia de U y H con la temperatura es generalmente mucho mayor que la dependencia con P o V. Como resultado, para la mayor parte de los procesos que implican a gases, líquidos y sólidos, U y H se pueden considerar como si sólo fueran funciones de T. Una excepción a este enunciado es el enfriamiento en la expansión isoentálpica de gases reales, que se usa comercialmente en la licuefacción de N_2, O_2, He y Ar. ■

3.1 Propiedades matemáticas de las funciones de estado

En el Capítulo 2 demostramos que U y H son funciones de estado y que w y q son funciones de camino. También discutimos cómo calcular los cambios en esas cantidades para un gas ideal. En este capítulo, se explota la independencia del camino de las funciones de estado para obtener relaciones con las que se puedan calcular ΔU y ΔH como funciones de P, V y T para gases reales, líquidos y sólidos. De este modo, desarrollamos los aspectos formales de la Termodinámica. Veremos que la estructura formal de la Termodinámica proporciona una poderosa ayuda para ligar la teoría con el experimento. Sin embargo, antes de que se discutan estos tópicos, precisamos esquematizar las propiedades matemáticas de las funciones de estado.

Las funciones de estado termodinámicas de interés aquí se definen por dos de las variables del conjunto P, V y T. Para formular los cambios de las funciones de estado, haremos un uso extensivo de las derivadas parciales, que se revisan en el Suplemento de Matemáticas (Apéndice A). La discusión que sigue no es aplicable a las funciones de camino tales como w y q debido a una relación funcional como la Ecuación (3.1) no es aplicable a las funciones dependientes del camino. Consideremos 1 mol de un gas ideal para el que

$$P = f(V,T) = \frac{RT}{V} \tag{3.1}$$

Nótese que P se puede escribir como una función de dos de las variables V y T. El cambio en P derivado de un cambio de V o T es porporcional a las siguientes **derivadas parciales:**

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \lim_{\Delta V \to 0} \frac{P(V+\Delta V, T) - P(V,T)}{\Delta V} = -\frac{RT}{V^2}$$
$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{P(V, T+\Delta T) - P(V,T)}{\Delta T} = \frac{R}{V} \tag{3.2}$$

El subíndice T en $(\partial P/\partial V)_T$ indica que T se mantiene constante en la diferenciación con respecto a V. Las derivadas parciales en la Ecuación (3.2) permiten determinar cómo cambia una función cuando cambian las variables. Por ejemplo, ¿Cuál es el cambio de P si los valores de T y V cambian? En este caso, P cambia a $P + dP$, donde

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV \tag{3.3}$$

Consideremos la siguiente ilustración práctica de la Ecuación (3.3). Estamos en una colina y hemos determinado su altura por encima del nivel del mar. ¿Cuánto cambiará la altitud (denotada por z) si nos movemos una pequeña distancia al este (denotada por x) y al norte (denotada por y)? El cambio en z cuando nos movemos hacia el este es la pendiente de la colina en esa dirección, $(\partial z/\partial x)_y$, multiplicada por la distancia que nos movemos. Podemos escribir una expresión similar para el cambio de altitud cuando nos movemos hacia el norte. Por tanto, el cambio total en la altitud es la suma de los dos cambios o

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

Como la pendiente de la colina es función de x e y, esta expresión para dz sólo es válida para pequeños cambios dx y dy. De otro modo, es necesario considerar derivadas de mayor orden.

Podemos tomar, también, las derivadas segunda o de orden más elevado. Tienen particular interés las derivadas parciales segundas mixtas. Consideremos las derivadas parciales mixtas de P:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right)_V = \frac{\partial^2 P}{\partial T \partial V} = \left(\partial\left(\frac{\partial\left[\frac{RT}{V}\right]}{\partial V}\right)_T \Big/ \partial T\right)_V = \left(\partial\left[-\frac{RT}{V^2}\right]\Big/\partial T\right)_V = -\frac{R}{V^2}$$
$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right)_T = \frac{\partial^2 P}{\partial T \partial V} = \left(\partial\left(\frac{\partial\left[\frac{RT}{V}\right]}{\partial T}\right)_V \Big/ \partial V\right)_T = \left(\partial\left[\frac{R}{V}\right]\Big/\partial V\right)_T = -\frac{R}{V^2} \tag{3.4}$$

Para todas las funciones de estado f y para nuestro caso específico de P, el orden en el que la función se diferencia no afecta al resultado. Por esta razón,

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial f(V,T)}{\partial V}\right)_T\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial f(V,T)}{\partial T}\right)_V\right)_T \tag{3.5}$$

Debido a que la Ecuación (3.5) sólo es satisfecha por las funciones de estado f, se puede usar para determinar si una función f es una función de estado. Si f es una función de estado, podemos escribir $\Delta f = \int_i^f df = f_{final} - f_{inicial}$. Esta ecuación establece que f se puede expresar como una cantidad infinitesimal, df, que cuando se integra depende solamente de los estados inicial y final; df se denomina **diferencial exacta**. Un ejemplo de función de estado y su diferencial exacta son U y $dU = đq - P_{externa}\, dV$.

PROBLEMA EJEMPLO 3.1

a. Calcule

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y, \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x, \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_y, \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_x, \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y}{\partial y}\right)_x, \text{ y } \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x}{\partial x}\right)_y$$

para la función $f(x, y) = ye^x + xy + x \ln y$.

b. Determine si *f(x,y)* es una función de estado de las variables *x* e *y*.

c. Si *f(x,y)* es una función de estado de las variables *x* e *y*, ¿Cuál es la diferencial total?

Solución

a. $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = ye^x + y + \ln y$, $\quad \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = e^x + x + \frac{x}{y}$

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_y = ye^x, \quad \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_x = -\frac{x}{y^2}$$

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y}{\partial y}\right)_x = e^x + 1 + \frac{1}{y}, \quad \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x}{\partial x}\right)_y = e^x + 1 + \frac{1}{y}$$

b. Como hemos demostrado que

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x}{\partial x}\right)_y$$

f(x,y) es una función de estado de las variables *x* e *y*. Nótese que cualquier función que se comporte bien y se pueda expresar en forma analítica es una función de estado.

c. La diferencial total viene dada por

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$

$$= (ye^x + y + \ln y)dx + \left(e^x + x + \frac{x}{y}\right)dy$$

Otros dos resultados importantes del cálculo diferencial se usan frecuentemente. Consideremos una función, $z = f(x, y)$, que se puede reagrupar como $x = g(y, z)$ o $y = h(x, z)$. Por ejemplo, si $P = nRT/V$, entonces $V = nRT/P$ y $T = PV/nR$. En este caso

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z} \tag{3.6}$$

También se usa la **regla cíclica**:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \tag{3.7}$$

Se pueden usar las Ecuaciones (3.6) y (3.7) para reformular la Ecuación (3.3):

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV$$

TABLA 3.1

Coeficientes de expansión isotérmica para sólidos y líquidos a 298 K

Elemento	$10^6\ B\ (K^{-1})$	Elemento o Compuesto	$10^4\ B\ (K^{-1})$
Ag(*s*)	18.9	Hg(*l*)	18.1
Al(*s*)	23.1	$CCl_4(l)$	11.4
Au(*s*)	14.2	$CH_3COCH_3(l)$	14.6
Cu(*s*)	16.5	$CH_3OH(l)$	14.9
Fe(*s*)	11.8	$C_2H_5OH(l)$	11.2
Mg(*s*)	24.8	$C_6H_5CH_3(l)$	10.5
Si(*s*)	2.6	$C_6H_6(l)$	12.1
W(*s*)	4.5	$H_2O(l)$	2.04
Zn(*s*)	30.2	$H_2O(s)$	1.66

Fuentes: Benenson, W., Harris, J. W., Stocker, H. y Lutz, H., *Handbook of Physics,* Springer, New York, 2002; Lide, D. R., Ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 2002; Blachnik, R., Ed., *D'Ans Lax Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, 4ª ed., Springer, Berlin. 1998.

Supongamos que precisamos evaluar esta expresión para una sustancia específica, tal como el N_2 gas. ¿Qué cantidades debemos medir en el laboratorio para obtener el valor numérico de $(\partial P/\partial T)_V$ y $(\partial P/\partial V)_T$? Usando las Ecuaciones (3.6) y (3.7),

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1 \tag{3.8}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{\beta}{\kappa} \quad \text{y}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{\kappa V}$$

donde β y κ son los valores del **coeficiente de dilatación térmica volumétrica** y la **compresibilidad isotérmica**, respectivamente, definidos por

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{y} \quad \kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{3.9}$$

Ambos $(\partial V/\partial T)_P$ y $(\partial V/\partial P)_T$ se pueden medir determinando el cambio del volumen del sistema cuando se varía la presión y la temperatura, mientras se mantiene constante la segunda variable.

Se incluye el signo menos en la definición de κ en la ecuación se toma para que los valores de la compresibilidad isotérmica sean positivos. Para pequeños cambios en T y P, las Ecuaciones (3.9) se pueden escribir en las formas más compactas $V(T_2) = V(T_1)(1+\beta[T_2 - T_1])$ y $V(P_2) = V(P_1)(1-\kappa[P_2 - P_1])$. En las Tablas 3.1 y 3.2 se dan valores para β y κ para una serie de sólidos y líquidos seleccionados.

La Ecuación (3.8) es un ejemplo de derivadas parciales aparentemente abstractas que se pueden relacionar con cantidades determinadas experimentalmente usando las propiedades matemáticas de las funciones de estado. Usando las definiciones de β y κ, se puede escribir la Ecuación (3.3) en la forma

$$dP = \frac{\beta}{\kappa}dT - \frac{1}{\kappa V}dV \tag{3.10}$$

TABLA 3.2

Compresibilidad isotérmica a 298 K

Substancia	$10^6\,\kappa$ /bar^{-1}	Substancia	$10^6\,\kappa$ /bar^{-1}
Al(s)	1.33	$Br_2(l)$	64
$SiO_2(s)$	2.57	$C_2H_5OH(l)$	110
Ni(s)	0.513	$C_6H_5OH(l)$	61
$TiO_2(s)$	0.56	$C_6H_6(l)$	94
Na(s)	13.4	$CCl_4(l)$	103
Cu(s)	0.702	$CH_3COCH_3\ (l)$	125
C(grafito)	0.156	$CH_3COCH_3(l)$	126
Mn(s)	0.716	$CH_3OH(l)$	120
Co(s)	0.525	$CS_2(l)$	92.7
Au(s)	0.563	$H_2O(l)$	45.9
Pb(s)	2.37	Hg(l)	3.91
Fe(s)	0.56	$SiCl_4(l)$	165
Ge(s)	1.38	$TiCl_4(l)$	89

Fuentes: Benenson, W., Harris, J. W., Stocker, H., and Lutz, H., *Handbook of Physics*, Springer, New York, 2002; Lide, D. R., Ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 2002; Blachnik, R., Ed., *D'Ans Lax Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, 4ª ed., Springer, Berlin. 1998.

que se puede integrar para dar

$$\Delta P = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\beta}{\kappa} dT - \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{\kappa V} dV \approx \frac{\beta}{\kappa}(T_f - T)_i - \frac{1}{\kappa}\ln\frac{V_f}{V_i} \tag{3.11}$$

La segunda expresión en la Ecuación (3.11) es válida si ΔT y ΔV son suficientemente pequeños para que β y κ sean constantes en el intervalo de integración. El Problema ejemplo 3.2 muestra una aplicación útil de esta ecuación.

PROBLEMA EJEMPLO 3.2

Accidentalmente llegamos al final de la escala de un termómetro de etanol en vidrio, de forma que el volumen completo del capilar de vidrio está lleno. ¿Cuánto habrá aumentado la presión en el capilar si la temperatura ha aumentado en 10.0°C? $\beta_{vidrio} = 4.00 \times 10^{-4} (^{o}C)^{-1}$, $\beta_{etanol} = 11.2 \times 10^{-4} (^{o}C)^{-1}$, y $\kappa_{etanol} = 11.0 \times 10^{-5} (bar)^{-1}$. ¿Cree que el termómetro sobrevivirá al experimento?

Solución

Usando la Ecuación (3.11),

$$\Delta P = \int \frac{\beta_{etanol}}{\kappa} dT - \int \frac{1}{\kappa V} dV \approx \frac{\beta_{etanol}}{\kappa}\Delta T - \frac{1}{\kappa}\ln\frac{V_f}{V_i}$$

$$= \frac{\beta_{etanol}}{\kappa}\Delta T - \frac{1}{\kappa}\ln\frac{V_i(1+\beta_{vidrio}\Delta T)}{V_i} \approx \frac{\beta_{etanol}}{\kappa}\Delta T - \frac{1}{\kappa}\frac{V_i\beta_{vidrio}\Delta T}{V_i}$$

$$= \frac{(\beta_{etanol} - \beta_{vidrio})}{\kappa}\Delta T$$

$$= \frac{(11.2 - 4.00)\times 10^{-4}(^{o}C)^{-1}}{11.0\times 10^{-5}(bar)^{-1}} \times 10.0\,^{o}C = 65.5 \text{ bar}$$

En este cálculo hemos usado las relaciones $V(T_2) = V(T_1)(1 + \beta[T_2 - T_1])$ y $\ln(1+x) \approx x$ si $x \ll 1$.
El vidrio no puede soportar un incremento tal de presión.

3.2 Dependencia de *U* con *V* y *T*

En esta sección, se usa el hecho de que dU es una diferencial exacta para establecer cómo varía U con T y V. Para una cantidad dada de una sustancia pura o una mezcla de composición fija, U está determinada por dos de las tres vairables P, V y T. Se podrían elegir otras combinaciones de las variables para discutir los cambios en U. Sin embargo, la discusión que sigue demuestra que es particularmente conveniente elegir las variables T y V. Como U es una función de estado, un cambio infinitesimal en U se puede escribir como

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \tag{3.12}$$

Esta expresión nos dice que si las variables de estado cambian de T, V a $T + dT$, $V + dV$, el cambio en U, dU se puede determinar del siguiente modo: determinamos la pendiente de $U(T,V)$ con respecto a T y V y las evaluamos para T, V. Después, esas pendientes se multiplican por los incrementos dT y dV, respectivamente, y se suman los dos términos. En tanto en cuanto dT y dV sean cantidades infinitesimales, podemos despreciar las derivadas de orden elevado.

¿Cómo podemos obtener valores numéricos para $(\partial U/\partial T)_V$ y $(\partial U/\partial V)_T$? En lo que sigue, sólo consideramos trabajo $P-V$. Combinando la Ecuación (3.12) y la expresión diferencial de la primera ley,

$$đq - P_{externa}\, dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \tag{3.13}$$

El símbolo $đq$ se usa para una cantidad infinitesimal de calor, con el fin de recordar que el calor no es una función de estado. Primero consideraremos los procesos a volumen constante para los que $dV = 0$, de forma que la Ecuación (3.13) queda como

$$đq_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \tag{3.14}$$

Nótese que en la ecuación previa, $đq_V$ es el producto de una función de estado y una diferencial exacta. Por tanto, $đq_V$ llega a ser como una función de estado, pero sólo a causa de que se ha especificado el camino (V constante). La cantidad $đq$ no es una función de estado.

Pese a que la cantidad $(\partial U/\partial T)_V$ parece muy abstracta, se puede realmente medir. Por ejemplo, imaginemos la inmersión en un baño de agua de un contenedor con paredes diatérmicas rígidas. Un proceso tal como una reacción química tiene lugar en el interior del contenedor y se mide el flujo de calor al medio. Si hay flujo de calor, $đq_V$, se observa un aumento o disminución de temperatura, dT entre el sistema y el baño de agua que lo rodea. Ambas cantidades se pueden medir. La ratio, $đq_V/dT$, es una forma especial de capacidad calorífica discutida en la Sección 2.4:

$$\frac{đq_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \tag{3.15}$$

donde $đq_V/dT$ corresponde al camino a volumen constante y se denomina **capacidad calorífica a volumen constante**.

La cantidad C_V es extensiva y depende del tamaño del sistema, mientras que $C_{V,m}$ es una cantidad intensiva. Los experimentos demuestran que $C_{V,m}$ tiene valores numéricos

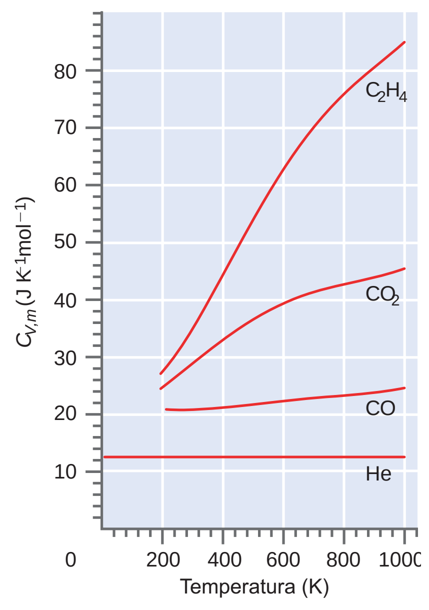


FIGURA 3.1
Capacidades caloríficas molares $C_{V,m}$ para un grupo de gases. Los átomos solamente tienen grados de libertad traslacional y, por tanto, comparativamente tienen valores menores de $C_{V,m}$, que son independientes de la temperatura. Las moléculas con grados de libertad vibracional tienen valores más elevados de $C_{V,m}$, a temperaturas suficientemente elevadas como para activar las vibraciones.

diferentes para diferentes sustancias bajo las mismas condiciones. La observación demuestra que $C_{V,m}$ siempre es positiva para una sola fase, sustancia pura o mezcla de composición fija, en tanto en cuanto no tengan lugar reacciones químicas o cambios de fase en el sistema. Para procesos sujetos a estas restricciones, U aumenta monotónamente con T. La Figura 3.1 muestra $C_{V,m}$ en función de la temperatura, para varios átomos y moléculas en fase gaseosa.

Antes de continuar nuestra discusión sobre cómo determinar experimentalmente los cambios de U con T a V constante, para sistemas de substancias puras o en mezclas, vamos a estudiar las capacidades caloríficas con más detalle, mirando al sistema en términos de un modelo microscópico.

En Termodinámica, el origen de la dependencia de $C_{V,m}$ de la sustancia no es una cuestión a desvelar, porque a la Termodinámica no le concierne la estructura microscópica del sistema. Para obtener resultados numéricos en Termodinámica, propiedades dependientes del sistema, tales como $C_{V,m}$ se obtienen del experimento o de la teoría. Se requiere un modelo microscópico para explicar por qué $C_{V,m}$ para una sustancia particular tiene el valor que se ha medido. Por ejemplo, ¿por qué $C_{V,m}$ es menor para el He gaseoso que para el metanol gaseoso? Para aumentar la temperatura en una cantidad dT en un sistema que contenga helio sólo, la energía translacional de los átomos debe aumentar. En contraste para obtener el mismo crecimiento dT en un sistema que contenga metanol, las energías rotacional, vibracional y translacional de las moléculas han de aumentar simultáneamente, debido a que todos los grados de libertad están en equilibrio entre sí. Por tanto, para un incremento de temperatura dado, dT, se debe añadir más energía por mol de metanol que por mol de He. Por esta razón, $C_{V,m}$ es mayor para el metanol en fase gaseosa que para el He gaseoso.

La explicación precedente es válida para T alta, pero para T baja hay que aplicar consideraciones adicionales. Para excitar las rotaciones moleculares se requiere mucha menos energía que para las vibraciones. Por tanto, los grados de libertad rotacionales contribuyen al $C_{V,m}$ de moléculas, incluso a baja temperatura, haciendo que sea mayor $C_{V,m}$ para el CO que para He a 300 K. Sin embargo, los grados de libertad vibracionales solo se excitan a alta T. Esto da lugar a un aumento gradual adicional de la $C_{V,m}$ observada para CO y CO_2, relativa al He, para $T > 300$ K. Debido a que el número de grados de libertad aumenta con el número de átomos, $C_{V,m}$ es mayor para una molécula poliatómica, tal como C_2H_4, que para CO y CO_2, a una temperatura dada.

Con la definición de C_V, disponemos de una forma para determinar experimentalmente los cambios de U con T a V constante para sistemas de sustancias puras o mezclas de composición constante en ausencia de reacciones químicas o cambios de fase. Después que se ha obtenido C_V en función de T como se discutió en la Sección 2.4, se evalúa numéricamente la integral:

$$\Delta U_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = n \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT \tag{3.16}$$

Frecuentemente, $C_{V,m}$ se puede tomar como constante en un intervalo de temperatura limitado. Si este es el caso, la Ecuación (3.16) se simplifica a

$$\Delta U_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V \Delta T = nC_{V,m} \Delta T \tag{3.17}$$

que se puede escribir de otra forma para hacer explícita la relación entre q_V y ΔU:

$$\int_i^f đq_V = \int_i^f \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad \text{o} \quad q_V = \Delta U \tag{3.18}$$

Pese a que $đq$ no es una diferencial exacta, la integral tiene un valor único si está definido el camino, como en este caso (volumen constante). La Ecuación (3.18) muestra que ΔU para un proceso arbitrario en un sistema cerrado en el que solamente se efectúa trabajo P-V, se puede determinar midiendo q en condiciones de volumen constante. Como se discutirá en el Capítulo 4, la técnica de la bomba calorimétrica P–V usa esta aproximación para determinar ΔU en reacciones químicas.

A continuación vamos a considerar la dependencia de U con V a T constante, o $(\partial U/\partial V)_T$. Esta cantidad tiene unidades de $\text{J/m}^3 = (\text{J/m})/\text{m}^2 = \text{kg m s}^{-2}/\text{m}^2 = \text{fuerza/área} = \text{presión}$ y

se denomina **presión interna**. Para evaluar explícitamente la presión interna para diferentes sustancias, usaremos un resultado que se deduce en la discusión de la segunda ley de la Termodinámica en la Sección 5.12:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \tag{3.19}$$

Usando esta ecuación, la diferencial total de la energía interna se puede escribir como,

$$dU = dU_V + dU_T = C_V\, dT + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]dV \tag{3.20}$$

En esta ecuación, se han usado los símbolos dU_V y dU_T, donde los subíndices indican qué variable es constante. La Ecuación (3.20) es un resultado importante que se aplica a sistemas conteniendo gases, o sólidos en una sola fase (o fases mezcladas de composición constante) si no ocurren reacciones químicas o cambios de fase. La ventaja de escribir dU en la forma dada por la Ecuación (3.20) más que la de la Ecuación (3.12) es que se puede evaluar $(\partial U/\partial V)_T$ en términos de las variables del sistema P, V y T y sus derivadas, todas accesibles experimentalmente.

Una vez que son conocidas $(\partial U/\partial V)_T$ y $(\partial U/\partial T)_V$, se pueden usar estas cantidades para determinar dU. Como U es una función de estado, el camino seguido entre los estados inicial y final es irrelevante. En la Figura 3.2 se muestran tres caminos diferentes, y dU es el mismo para esos y cualquier otro camino que conecte V_i, T_i y V_f,T_f. Para simplificar el cálculo, el camino elegido consta de dos segmentos, en los que cambia una sola de las variables. Un ejemplo de un camino tal es $V_i,T_i \rightarrow V_f,T_i \rightarrow V_f,T_f$. Como T es constante en el primer segmento,

$$dU = dU_T = \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]dV$$

Como V es constante en el segundo segmento, $dU = dU_V = C_V dT$. Finalmente, el cambio total dU es la suma de los cambios en los dos segmentos.

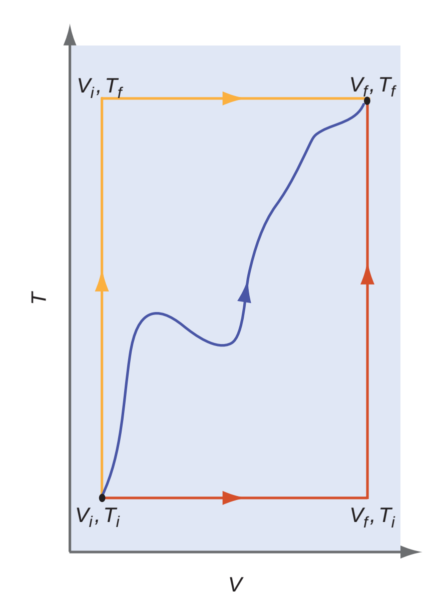


FIGURA 3.2
Como U es una función de estado, todos los caminos que conectan V_i, T_i y V_f, T_f son igualmente válidos para calcular ΔU. Por tanto, es irrelevante una especificación del camino.

3.3 ¿Depende la energía interna más fuertemente de V o de T?

En el Capítulo 2 demostramos que U es una función solamente de T para un gas ideal. Sin embargo este enunciado no es cierto para gases reales, líquidos y sólidos en los que debemos considerar el cambio de U con V. En esta Sección, nos preguntamos cuál de las dependencias de U con la temperatura o el volumen es la más importante para determinar ΔU en un proceso de interés. Para responder a esta pregunta, consideraremos separadamente sistemas que consten de un gas ideal, un gas real, un líquido y un sólido. El Problema ejemplo 3.3 muestra que la Ecuación (3.19) da un resultado único para un sistema que consta de un gas ideal.

PROBLEMA EJEMPLO 3.3

Evalúe $(\partial U/\partial V)_T$ para un gas ideal y modifique convenientemente la Ecuación (3.20) para el caso específico de un gas ideal.

Solución

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = T\left(\frac{\partial [nRT/V]}{\partial T}\right)_V - P = \frac{nRT}{V} - P = 0$$

Por tanto, $dU = C_V dT$, mostrando que para un gas ideal, U sólo es función de T.

El Problema Ejemplo 3.3 muestra que U es función sólo de T para un gas ideal. Específicamente, U no es función de V. Este resultado es comprensible en términos de la función potencial de la Figura 1.6. Como las moléculas de un gas ideal no se atraen o repelen entre sí, no se requiere energía para cambiar su distancia promedio de separación (aumento o disminución de V):

$$\Delta U = \int_{T_i}^{T_f} C_V(T)\, dT \qquad (3.21)$$

Recuérdese que U es función sólo de T, y la Ecuación (3.21) vale para un gas ideal incluso si V no es constante.

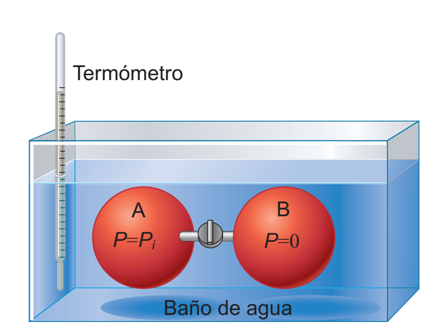


FIGURA 3.3
Descripción esquemática del experimetno de Joule para determinar $(\partial U/\partial V)_T$. Dos vasos esféricos, A y B, están separados por una válvula. Ambos vasos están sumergidos en un baño de agua, cuya temperatura está monitorizada. La presión inicial en cada vaso es la indicada.

Vamos a considerar la variación de U con T y V para un gas real. La determinación experimental de $(\partial U/\partial V)_T$ fue llevada a cabo por James Joule usando un aparato consistente en dos matraces de vidrio separados por una llave de paso, sumergido en un baño de agua. En la Figura 3.3 se muestra una vista idealizada del experimento. Conforme se abre la válvula entre los dos recipientes, el gas, inicialmente en el volumen A, se expande completamente hasta llenar el volumen A + B. Para interpretar el resultado de este experimento, es importante comprender dónde se sitúan los límites entre el sistema y el medio. Aquí, decidimos situar el límite del sistema de forma que incluya todo el gas. Inicialmente el límite se sitúa totalmente en V_A, pero se mueve durante la expansión de forma que continúa incluyendo todas las moléculas del gas. Con esta elección, el volumen del sistema cambia de V_A antes de la expansión, a $V_A + V_B$ después de que tenga lugar la expansión.

La primera ley de la Termodinámica [Ecuaciónn (3.13)] establece que

$$đq - P_{externa}\, dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Sin embargo, todo el gas está contenido en el sistema; por tanto, $P_{externa} = 0$ debido a que el vacio no ejerce ninguna presión. Por tanto, la Ecuación (3.13) queda

$$đq = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \qquad (3.22)$$

Dentro de la precisión experimental, Joule encontró que $dT_{medio} = 0$. Como el baño de agua y el sistema están en equilibrio térmico, $dT = dT_{medio} = 0$. Con esta observación Joule concluyó que $đq = 0$. Por tanto, la Ecuación (3.22) se transforma en

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = 0 \qquad (3.23)$$

Como $dV \neq 0$, Joule concluyó que $(\partial U/\partial V)_T = 0$. el experimento de Joule no fue definitivo, debido a que la sensibilidad experimental era limitada, como se muestra en el Problema Ejemplo 3.4.

PROBLEMA EJEMPLO 3.4

En el experimento de Joule para determinar $(\partial U/\partial V)_T$, las capacidades caloríficas del gas y del baño de agua que lo rodea están relacionadas por $C_{alrededores} / C_{sistema} \approx 1000$. Si la precisión con la que se podía medir la temperatura del medio es $\pm 0.006°$C, ¿Cuál es el mínimo cambio detectable en la temperatura del gas?

Solución

Veamos el montaje experimental como dos sistemas interactuando en un recinto adiabático rígido. El primero es el volumen de los vasos A y B, y el segundo es

el baño de agua y los vasos. Como los dos sistemas interactuantes están aislados del resto del universo,

$$q = C_{baño\ agua}\Delta T_{baño\ agua} + C_{gas}\Delta T_{gas} = 0$$

$$\Delta T_{gas} = -\frac{C_{baño\ agua}}{C_{gas}}\Delta T_{baño\ agua} = -1000 \times (\pm 0.006^{o}C) = \mp 6^{o}C$$

En este cálculo, ΔT_{gas} es el cambio de temperatura que sufre el gas expandido hasta alcanzar el equilibrio térmico con el baño de agua, que es el negativo del cambio de la temperatura durante la expansión.

Como el mínimo valor detectable de ΔT_{gas} es más bien grande, este aparato es claramente inadecuado para medir pequeños cambios en la temperatura del gas en una expansión.

Joule en colaboración con William Thomson (Lord Kelvin) llevaron a cabo experimentos más sensibles. Estos experimentos, que se discuten en la Sección 3.8, demostraron que $(\partial U/\partial V)_T$ es pequeño, pero no cero, para gases reales.

El Problema Ejemplo 3.3 ha mostrado que $(\partial U/\partial V)_T = 0$ para un gas ideal. Vamos a calcular $(\partial U/\partial V)_T$ y $\Delta U_T = \int_{V_{m,i}}^{V_{m,f}} (\partial U/\partial V)_T dV_m$ para un gas real, en el que se emplea la Ecuación de van der Waals para describir el gas, como ilustra el Problema Ejemplo 3.5.

PROBLEMA EJEMPLO 3.5

Sea un gas descrito por la ecuación de estado de van der Waals, $P = RT/(V_m - b) - a/V_m^2$. Use esta ecuación para completar estas tareas:

a. Calcule $(\partial U/\partial V)_T$ usando $(\partial U/\partial V)_T = T(\partial P/\partial T)_V - P$.

b. Deduzca una expresión para el cambio de energía interna, $\Delta U_T = \int_{V_{m,i}}^{V_{m,f}} (\partial U/\partial V)_T dV_m$, al comprimir un gas de van der Waals desde un volumen molar inicial de $V_{m,i}$ a un volumen molar final $V_{m,f}$ a temperatura constante.

Solución

a. $$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = T\left(\frac{\partial\left[\frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}\right]}{\partial T}\right)_V - P = \frac{RT}{V_m - b} - P$$

$$= \frac{RT}{V_m - b} - \frac{RT}{V_m - b} + \frac{a}{V_m^2} = \frac{a}{V_m^2}$$

b. $$\Delta U_{T,m} = \int_{V_{m,i}}^{V_{m,f}} \left(\frac{\partial U_m}{\partial V}\right)_T dV_m = \int_{V_{m,i}}^{V_{m,f}} \frac{a}{V_m^2} dV_m = a\left(\frac{1}{V_{m,i}} - \frac{1}{V_{m,f}}\right)$$

Nótese que $\Delta U_{T,m}$ es cero si la parte atractiva del potencial intermolecular es cero.

El Problema Ejemplo 3.5 demuestra que $(\partial U/\partial V)_T \neq 0$, y $\Delta U_{T,m}$ se puede calcular si se conoce la ecuación de estado del gas real. Esto permite determinar la importancia relativa de $\Delta U_{T,m} = \int_{V_{m,i}}^{V_{m,f}} (\partial U_m/\partial V)_T dV_m$ y $\Delta U_{V,m} = \int_{T_i}^{T_f} C_{V,m} dT$ en un proceso en el que cambian tanto T como V, como se muestra en el Problema Ejemplo 3.6.

PROBLEMA EJEMPLO 3.6

Una muestra de N_2 sufre un cambio desde un estado inicial descrito por $T = 200$ K y $P_i = 5.00$ bar a un estado final descrito por $T = 400$ K y $P_f = 20.0$ bar. Tratamos al N_2 como un gas de van der Waals con parámetros a = 0.137 Pa m^6 mol^{-2} y b = 3.87 × 10^{-5} m^3 mol^{-1}. Usaremos el camino N_2(g, T = 200 K, P = 5.00 bar) → N_2(g, T = 200 K, P = 20.0 bar) → N_2(g, T = 400 K, P = 20.0 bar), teniendo en mente que todos los caminos dan la misma respuesta para ΔU del proceso total.

a. Calcule $\Delta U_{T,m} = \int_{V_{m,i}}^{V_{m,f}} (\partial U_m/\partial V)_T dV_m$ usando el resultado del Problema Ejemplo 3.5. Nótese que $V_{m,i} = 3.28 \times 10^{-3}$ m^3 mol^{-1} y $V_{m,f} = 7.88 \times 10^{-4}$ m^3 mol^{-1} a 200 K, calculados usando la Ecuación de estado de van der Waals.

b. Calcule $\Delta U_{V,m} = \int_{T_i}^{T_f} C_{V,m} dT$ usando la siguiente relación para $C_{V,m}$ en este intervalo de temperatura:

$$\frac{C_{V,m}}{\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}} = 22.50 - 1.187\times10^{-2}\frac{T}{\text{K}} + 2.3968\times10^{-5}\frac{T^2}{\text{K}^2} - 1.0176\times10^{-8}\frac{T^3}{\text{K}^3}$$

Los cocientes T^n/K^n aseguran que $C_{V,m}$ tiene las dimensiones correctas.

c. Compare las dos contribuciones a ΔU_m. ¿Se puede despreciar $\Delta U_{T,m}$ frente a $\Delta U_{V,m}$?

Solución

a. Usando el resultado del Problema Ejemplo 3.5,

$$\Delta U_{T,m} = a\left(\frac{1}{V_{m,i}} - \frac{1}{V_{m,f}}\right) = 0.137 \text{ Pa m}^6\text{mol}^{-2}$$

$$\times\left(\frac{1}{3.28\times10^{-3}\text{ m}^3\text{ mol}^{-1}} - \frac{1}{7.88\times10^{-4}\text{ m}^3\text{ mol}^{-1}}\right) = -132 \text{ J}$$

b. $$\Delta U_{V,m} = \int_{T_i}^{T_f} C_{V,m}dT = \int_{200}^{400}\left(\begin{array}{l}22.50 - 1.187\times10^{-2}\frac{T}{\text{K}} + 2.3968\times10^{-5}\frac{T^2}{\text{K}^2}\\ -1.0176\times10^{-8}\frac{T^3}{\text{K}^3}\end{array}\right)$$

$$\times d\left(\frac{T}{\text{K}}\right)\text{J mol}^{-1}$$

$$= (4.50 - 0.712 + 0.447 - 0.0610)\text{kJ mol}^{-1} = 4.17 \text{ kJ mol}^{-1}$$

c. $\Delta U_{T,m}$ es 3.1% de $\Delta U_{V,m}$ en este caso. En este ejemplo, y en la mayoría de procesos, se puede despreciar $\Delta U_{T,m}$ frente a $\Delta U_{V,m}$ para gases reales.

Los cálculos de los Problemas Ejemplo 3.5 y 3.6 muestran que es una buena aproximación $\Delta U_{T,m} = \int_{V_{m,i}}^{V_{m,f}} (\partial U_m/\partial V)_T dV_m \approx 0$ para los gases reales en la mayoría de condiciones. Por tanto, es suficientemente preciso considerar U como función sólo de T [$U = U(T)$] para gases reales en procesos que no conlleven densidades de gas inusualmente elevadas.

Tras discutir los gases ideales y los reales ¿qué podemos decir sobre la magnitud relativa de $\Delta U_{T,m} = \int_{V_{m,i}}^{V_{m,f}} (\partial U_m/\partial V)_T dV_m$ y $\Delta U_{V,m} = \int_{T_i}^{T_f} C_{V,m} dT$ para procesos que impliquen a líquidos o sólidos? A partir de los experimentos, se sabe que la densidad de los líquidos y sólidos varía sólo ligeramente con la presión externa en el intervalo en el que las dos formas de la materia son estables. Esta conclusión no es válida para condiciones de presión extremadamente elevadas, tales como las del interior de los planetas o las estrellas. Sin embargo, es seguro decir que dV para un sólido o líquido es muy pequeño en la mayoría de procesos. Por tanto,

$$\Delta U_T^{solido,\,liq} = \int_{V_1}^{V_2}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \approx \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \Delta V \approx 0 \qquad (3.24)$$

ya que $\Delta V \approx 0$. Este resultado es válido incluso si $(\partial U/\partial V)_T$ es grande.

La conclusión que podemos extraer de esta Sección es la siguiente: en la mayor parte de condiciones que enfrentan los químicos en el laboratorio, U se puede considerar como función sólo de T para todas las sustancias. La siguiente Ecuación es una buena aproximación, incluso si V no es constante en el proceso considerado:

$$U(T_f, V_f) - U(T_i, V_i) = \Delta U = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT = n\int_{T_i}^{T_f} C_{V,m} dT \quad (3.25)$$

Nótese que la Ecuación (3.25) sólo es aplicable a un proceso en el que no hay cambio en la fase del sistema, tal como la vaporización o la fusión, y en el que no hay reacciones químicas. Los cambios de U derivados de estos procesos se discutirán en los Capítulos 4 y 6.

3.4 Variación de la entalpía con la temperatura a presión constante

Al igual que U, H se puede definir como una función de cualesquiera dos de las tres variables P, V y T. Fue conveniente elegir U como función de T y V debido a que esta elección da lugar a la identidad $\Delta U = q_V$. Usando un razonamiento similar, elegimos que H sea función de T y P. ¿Cómo varía H con P y T? Discutimos a continuación la variación de H con T a P constante, y diferimos a la Sección 3.6 la discusión de la variación de H con P a T constante.

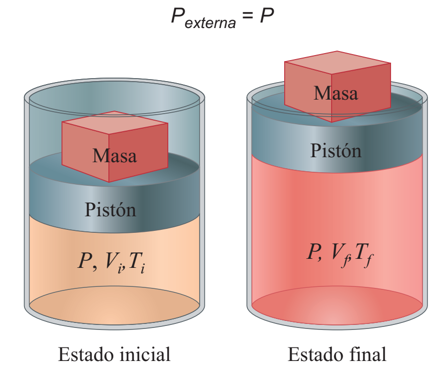


FIGURA 3.4
Se muestran los estados inicial y final para un proceso indefinido que tiene lugar a presión constante.

Consideremos el proceso a presión constante mostrado esquemáticamente en la Figura 3.4. Para este proceso definido por $P = P_{externa}$,

$$dU = đq_P - P\,dV \quad (3.26)$$

Pese a que la integral $đq$ depende, en general, del camino, tiene un valor único en este caso, ya que se especifica el camino, es decir, $P = P_{externa}$ = constante. Integrando ambos miembros de la Ecuación (3.26),

$$\int_i^f dU = \int_i^f đq_P - \int_i^f P\,dV \quad \text{o} \quad U_f - U_i = q_P - P(V_f - V_i) \quad (3.27)$$

Como $P = P_f = P_i$, esta ecuación se puede reescribir como

$$(U_f + P_f V_f) - (U_i + P_i V_i) = q_P \quad \text{o} \quad \Delta H = q_P \quad (3.28)$$

La Ecuación precedente muestra que el valor de ΔH se puede determinar para un proceso arbitrario a P constante, en un sistema cerrado en el que sólo se efectúe trabajo $P–V$, midiendo simplemente q_P, el calor transferido entre el sistema y el medio en un proceso a presión constante. Nótese la similaridad entre las Ecuaciones (3.28) y (3.18). Para un proceso arbitrario en un sistema cerrado en el que no se efectúa otro trabajo que el $P–V$, $\Delta U = q_V$ si el proceso tiene lugar a V constante, y $\Delta H = q_P$ si el proceso tiene lugar a P constante. Estas dos ecuaciones son la base fundamental de las técnicas experimentales de las bombas calorimétricas y la calorimetría a presión constante discutidas en el Capítulo 4.

Una aplicación útil de la Ecuación (3.28) es la determinación experimental de ΔH y ΔU de fusión y vaporización para una sustancia dada. Fusión (sólido → líquido) y vaporización (líquido → gas) ocurren a temperatura constante si el sistema se mantiene a presión constante y el calor fluye a través de los límites del sistema y el medio. En ambas transiciones de fase, deben superarse las interacciones atractivas entre las moléculas del sistema. Por tanto, $q > 0$ en ambos casos y $C_P \to \infty$. Como $\Delta H = q_P$, $\Delta H_{fusión}$ y $\Delta H_{vaporización}$ se pueden determinar midiendo el calor necesario para efectuar la transición a presión constante. Como $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$, a P constante,

$$\Delta U_{vaporización} = \Delta H_{vaporización} - P\Delta V_{vaporización} > 0 \quad (3.29)$$

El cambio de volumen debido a la vaporización es $\Delta V_{vaporización} = V_{gas} - V_{líquido} >> 0$; por tanto, $\Delta U_{vaporización} < \Delta H_{vaporización}$. Una expresión análoga a la Ecuación (3.29) se puede

escribir relacionando $\Delta U_{fusión}$ y $\Delta H_{fusión}$. Nótese que $\Delta V_{fusión}$ es mucho menor que $\Delta V_{vaporización}$ y puede ser positivo o negativo. Por tanto, $\Delta U_{fusión} \approx \Delta H_{fusión}$. La termodinámica de la fusión y la vaporización se discutirán con más detalle en el Capítulo 8.

Como H es una función de estado, dH es una diferencial exacta, lo que nos permite ligar $(\partial H/\partial T)_P$ a una cantidad medible. En analogía con la discusión precedente para dU, dH se escribe en la forma

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \tag{3.30}$$

Como $dP = 0$ a P constante, y $dH = đq_P$ a partir de la Ecuación (3.28), la Ecuación (3.30) se transforma en

$$đq_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT \tag{3.31}$$

La Ecuación (3.31) permite definir la **capacidad calorífica a presión constante,** C_P, de forma análoga a C_V en la Ecuación (3.15):

$$C_P \equiv \frac{đq_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \tag{3.32}$$

Pese a que esta ecuación parece abstracta, C_P es una cantidad medible. Para medirla, sólo se necesita determinar el flujo de calor a o desde el medio para un proceso a presión constante, en función del cambio de temperatura en el límite en el que dT y $đq$ tienden a cero y eso da lugar a la relación $\lim_{dT\to 0}(đq/dT)_P$.

Como en el caso de C_V, C_P es una propiedad extensiva del sistema y varía de una sustancia a otra. Se debe conocer la dependencia de C_P con la temperatura para calcular el cambio de H con T. En general, para un proceso a presión constante en el que no hay cambio de fase en el sistema y no hay reacciones químicas,

$$\Delta H_P = \int_{T_i}^{T_f} C_P(T)dT = n\int_{T_i}^{T_f} C_{P,m}(T)dT \tag{3.33}$$

Si la variación de temperatura es suficientemente pequeña, se supone, usualmente, que C_P es constante. En este caso,

$$\Delta H_P = C_P \Delta T = nC_{P,m}\Delta T \tag{3.34}$$

Los cambios de entalpía que derivan de las reacciones químicas y los cambios de fase no se pueden calcular usando las Ecuaciones (3.33) y (3.34). El cálculo de ΔH para estos procesos se discutirá en los Capítulos 4 y 6.

PROBLEMA EJEMPLO 3.7

Una muestra de 143.0 g de C(s) en forma de grafito se calienta de 300 a 600 K a presión constante. En este intervalo de temperaturas, $C_{P,m}$

$$\frac{C_{P,m}}{\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}} = -12.19 + 0.1126\frac{T}{\text{K}} - 1.947\times 10^{-4}\frac{T^2}{\text{K}^2} + 1.919\times 10^{-7}\frac{T^3}{\text{K}^3} - 7.800\times 10^{-11}\frac{T^4}{\text{K}^4}$$

Calcule ΔH y q_P. ¿Cuál es el error relativo de ΔH si se desprecian los términos dependientes de la temperatura de $C_{P,m}$ y suponga que $C_{P,m}$ mantiene constante su valor a 300 K en el intervalo de temperatura?

Solución

$$\Delta H = \frac{m}{M}\int_{T_i}^{T_f} C_{P,m}(T)dT$$

$$= \frac{143.0\,g}{12.00\,\text{g mol}^{-1}}\frac{\text{J}}{\text{mol}}\int_{300}^{600}\left(\begin{array}{l}-12.19+.1126\dfrac{T}{\text{K}}-1.947\times10^{-4}\dfrac{T^2}{\text{K}^2}+1.919\\ \times10^{-7}\dfrac{T^3}{\text{K}^3}-7.800\times10^{-11}\dfrac{T^4}{\text{K}^4}\end{array}\right)d\frac{T}{\text{K}}$$

$$= \frac{143.0}{12.00}\times\left[\begin{array}{l}-12.19\dfrac{T}{\text{K}}+0.0563\dfrac{T^2}{\text{K}^2}-6.49\times10^{-5}\dfrac{T^3}{\text{K}^3}+4.798\\ \times10^{-8}\dfrac{T^4}{\text{K}^4}-1.56\times10^{-11}\dfrac{T^5}{\text{K}^5}\end{array}\right]_{300}^{600}\text{J} = 46.85\,\text{kJ}$$

A partir de la Ecuación (3.28), $\Delta H = q_P$.

Si suponemos que $C_{P,m} = 8.617$ J mol^{-1} K^{-1}, que es el valor calculado a 300 K, $\Delta H = 143.0\text{ g}/12.00\text{ g mol}^{-1}\times 8.617\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}\times[600\text{ K}-300\text{ K}] = 30.81\text{ kJ}$. El error relativo es $(30.81\text{ kJ} - 46.85\text{ kJ})/46.85\text{ kJ} = -34\%$. En este caso, no es razonable suponer que $C_{P,m}$ es independiente de la temperatura.

3.5 ¿Cómo están relacionadas C_P y C_V?

Hemos definido dos capacidades caloríficas separadas, C_P y C_V. ¿Están relacionadas estas cantidades? Para responder a esta cuestión, escribimos la forma diferencial de la primera ley como

$$đq = C_V\,dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + P_{externa}\,dV \qquad (3.35)$$

Consideremos un proceso que procede a presión constante, para el que $P = P_{externa}$. En este caso, la Ecuación (3.35) se transforma en

$$đq_P = C_V\,dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + P\,dV \qquad (3.36)$$

Como $đq_P = C_P dT$,

$$C_P = C_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (3.37)$$

$$= C_V + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Para obtener la función (3.37), se dividen los dos miembros de la Ecuación (3.36) por dT, y la ratio dV/dT se ha transformado en derivadas parciales a P constante. En el último caso se ha usado la Ecuación (3.19). Usando la Ecuación (3.9) y la regla cíclica, se puede simplificar la Ecuación (3.37) a

$$C_P = C_V + TV\frac{\beta^2}{\kappa} \quad \text{o} \quad C_{P,m} = C_{V,m} + TV_m\frac{\beta^2}{\kappa} \qquad (3.38)$$

La Ecuación (3.38) proporciona otro ejemplo de la utilidad de la teoría formal de la termodinámica al ligar las derivadas parciales, aparentemente abstractas, con los datos disponibles experimentalmente. La diferencia entre C_P y C_V se pueden determinar a una temperatura dada conociendo solamente el volumen molar, el coeficiente de la expansión térmica y la compresibilidad isotérmica.

A continuación aplicamos la Ecuación (3.38) a gases ideales y reales, así como a líquidos y sólidos, en ausencia de cambios de fase y reacciones químicas. Como β y κ son siempre positivos para gases reales e ideales, $C_P - C_V > 0$ para esas substancias. En primer lugar $C_P - C_V$ se calcula para un gas ideal y entonces se calcula para líquidos y sólidos. Para un gas ideal, $(\partial U/\partial V)_T = 0$ como se muestra en el Problema Ejemplo 3.3, y $P(\partial V/\partial T)_P = P(nR/P) = nR$ de forma que la Ecuación (3.37) se convierte en

$$C_P - C_V = nR \tag{3.39}$$

Este resultado se introdujo sin deducción en la Sección 2.4. La derivada parcial $(\partial V/\partial T)_P = V\beta$ es mucho más pequeña para líquidos y sólidos que para gases. Por tanto, generalmente

$$C_V >> \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{3.40}$$

de forma que $C_P = C_V$ para un líquido o un sólido. Como se demostró previamente en el Problema Ejemplo 3.2, no es factible llevar a cabo experimentos de calentamiento de líquidos y sólidos a volumen constante, debido a que conllevan incrementos de presión grandes. Por tanto, la capacidad calorífica tabulada para líquidos y sólidos es $C_{P,m}$ en lugar de $C_{V,m}$.

3.6 Variación de la entalpía con la presión a temperatura constante

En la Sección previa, hemos aprendido cómo cambia H con T a P constante. Para calcular cómo cambia H con ambas, P y T, se debe calcular $(\partial H/\partial P)_T$. La derivada parcial $(\partial H/\partial P)_T$ es menos directa de determinar en un experimento que $(\partial H/\partial T)_P$. Como hemos visto, en muchos procesos que implican cambios en ambas, P y T, $(\partial H/\partial T)_P\, dT >> (\partial H/\partial P)_T\, dP$ y la dependencia con la presión de H se puede despreciar frente a la dependencia con la temperatura. Sin embargo, el conocimiento de que $(\partial H/\partial P)_T$ no es nula es crucial para comprender el funcionaiento de un refrigerador y la licuefacción de gases. Las siguiente discusión es aplicable a gases, líquidos y sólidos.

Dada la definición $H = U + PV$, comenzamos escribiendo dH como

$$dH = dU + P\,dV + V\,dP \tag{3.41}$$

Sustituyendo las formas diferenciales de dU y dH,

$$\begin{aligned} C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP &= C_V\,dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + P\,dV + V\,dP \\ &= C_V\,dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV + V\,dP \end{aligned} \tag{3.42}$$

Para procesos isotérmicos, $dT = 0$, y la Ecuación (3.42) se puede reagrupar como

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + V \tag{3.43}$$

Usando la Ecuación (3.19) para $(\partial U/\partial V)_T$,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T &= T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + V \\ &= V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \end{aligned} \tag{3.44}$$

La segunda formulación de la Ecuación (3.44) se obtiene mediante la aplicación de la regla cíclica [Ecuación (3.7)]. Esta ecuación es aplicable a todos los sistemas que contienen sustancias puras o mezclas con una composición fija, suponiendo que no tienen lugar cambios de fase o recciones químicas. La cantidad $(\partial H/\partial P)_T$ se evalúa para un gas ideal en el Problema ejemplo 3.8.

PROBLEMA EJEMPLO 3.8

Evalue $(\partial H/\partial P)_T$ para un gas ideal.

Solución

$(\partial P/\partial T)_V = (\partial[nRT/V]/\partial T)_V = nR/V$ y $(\partial V/\partial P)_T = RT(d[nRT/P]/dP)_T$

$= -nRT/P^2$ para un gas ideal. Por tanto,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + V = T\frac{nR}{V}\left(-\frac{nRT}{P^2}\right) + V = -\frac{nRT}{P}\frac{nRT}{nRT} + V = 0$$

Este resultado se puede deducir directamente de la definición $H = U + PV$. Para un gas ideal, $U = U(T)$ solamente y $PV = nRT$. Por tanto, $H = H(T)$ para un gas ideal y $(\partial H/\partial P)_T = 0$.

Debido a que el Problema Ejemplo 3.8 muestra que H es función solamente de T para un gas ideal,

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_P(T)\,dT = n\int_{T_i}^{T_f} C_{P,m}(T)\,dT \qquad (3.45)$$

para un gas ideal. Como H es función sólo de T, la Ecuación (3.45) es válida para un gas ideal incluso si P no es constante. Este resultado también es comprensible en términos de la función potencial de la Figura 1.6. Como las moléculas no se atraen ni repelen entre sí, no se requiere energía para que hayan cambios en la distancia de separación promedio (aumento o disminución de P).

A continuación aplicamos la Ecuación (3.44) en su forma general a varios tipos de sistemas. Como se muestra en el Problema Ejemplo 3.8, $(\partial H/\partial P)_T = 0$ para un gas ideal. Para líquidos y sólidos, el primer término de la Ecuación (3.44), $T(\partial P/\partial T)_V(\partial V/\partial P)_T$, es, usualmente, mucho más pequeño que V. Este es el caso debido a que $(\partial V/\partial P)_T$ es muy pequeño, lo cual es consistente con nuestra experiencia de que los líquidos y sólidos son difíciles de comprimir. La Ecuación (3.44) establece que para líquidos y sólidos, $(\partial H/\partial P)_T \approx V$ en buena aproximación, y dH se puede escribir como

$$dH \approx C_P\,dT + V\,dP \qquad (3.46)$$

para sistemas consistentes en líquidos y sólidos, solamente.

PROBLEMA EJEMPLO 3.9

Calcule el cambio de entalpía cuando 124 g de metanol líquido a 1.00 bar y 298 K sufren un cambio de estado a 2.50 bar y 425 K. La densidad del metanol líquido en esas condiciones es 0.791 g cm^{-3}, y $C_{P,m}$ para el metanol líquido es 81.1 J K^{-1} mol^{-1}.

Solución

Como H es una función de estado, cualquier camino estre los estados inicial y final darán el mismo ΔH. Elegimos el camino metanol (l, 1.00 bar, 298 K) $\rightarrow$ metanol (l, 1.00 bar, 425 K) $\rightarrow$ metanol (l, 2.50 bar, 425 K). La primera etapa es isotérmica y la segunda es isobárica. El cambio total de H es

$$\Delta H = n\int_{T_i}^{T_f} C_{P,m}dT + \int_{p_i}^{p_f} VdP \approx nC_{P,m}(T_f - T_i) + V(P_f - P_i)$$

$$= 81.1\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} \times \frac{124\ \text{g}}{32.04\ \text{g mol}^{1}} \times (425\ \text{K} - 298\ \text{K})$$

$$+ \frac{124\,\text{g}}{0.791\,\text{g cm}^{-3}} \times \frac{10^{-6}\ \text{m}^3}{\text{cm}^3} \times (2.50\ \text{bar} - 1.00\ \text{bar}) \times \frac{10^5\ \text{Pa}}{\text{bar}}$$

$$= 39.9 \times 10^3\ \text{J} + 23.5\,\text{J} \approx 39.9\,\text{kJ}$$

Nótese que la contribución del cambio en T a ΔH es mucho mayor que la procedente del cambio en P.

El Problema Ejemplo 3.9 muestra que debido a que los volúmenes molares de líquidos y sólidos son pequeños, H cambia mucho más rápidamente con T que con P. Bajo la mayor parte de condiciones, se puede suponer que H es una función solamente de T en líquidos y sólidos. Se encuentran excepciones a esta regla en astrofísica o geofísica, en donde se dan cambios de presión extremadamente grandes.

La conclusión que podemos extraer de esta Sección es la siguiente: bajo la mayoría de condiciones que los químicos encuentran en el laboratorio, H se puede entender como una función sólo de T en líquidos y sólidos. Entonces es buena aproximación escribir

$$H(T_f, P_f) - H(T_i, P_i) = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = n\int_{T_1}^{T_2} C_{P,m}dT \tag{3.47}$$

incluso si P no es constante en el proceso en consideración. La dependencia de H con P para gases reales, se discutirá en la Sección 3.7 y Sección 3.8 en conexión con el experimento de Joule-Thomson.

Nótese que la Ecuación (3.47) solamente es aplicable en procesos en los que no hay cambios de fase en el sistema, tales como la vaporización o la fusión, y en los que no hay reacciones químicas. Los cambios de H que provienen de las reacciones químicas y los cambios de fase se discutirán en los Capítulos 4 y 6.

Habiendo tratado los sólidos, líquidos y gases ideales, nos faltan los gases reales. Para los gases reales, $(\partial H/\partial P)_T$ y $(\partial U/\partial V)_T$ son pequeños, pero todavía tienen un efecto considerable en las propiedades de los gases tras la expansión o compresión. La tecnología convencional para la licuefacción de gases y para el funcionamiento de los refrigeradores se basa en el hecho de que $(\partial H/\partial P)_T$ y $(\partial U/\partial V)_T$ no son cero para los gases reales. Para deducir una fórmula útil para calcular $(\partial H/\partial P)_T$ para un gas real, en la siguiente Sección discutimos el experimento de Joule-Thompson.

3.7 El experimento de Joule-Thomson

Si se abre totalmente la válvula de un cilindro de N_2 comprimido a 298 K se cubre con escarcha, demostrando que la tempereatura de la válvula está por debajo del punto de congelación del H_2O. Un experimento similar con un cilindro de H_2 da lugar a un considerable aumento de la temperatura y, potencialmente, una explosión. ¿Cómo pueden comprenderse estos efectos? Para explicarlo, vamos a discutir el **experimento de Joule-Thomson**.

En la Figura 3.5 se muestra el experimento de Joule-Thomson, que se puede ver como una versión mejorada del experimento de Joule ya que premite medir $(\partial U/\partial V)_T$

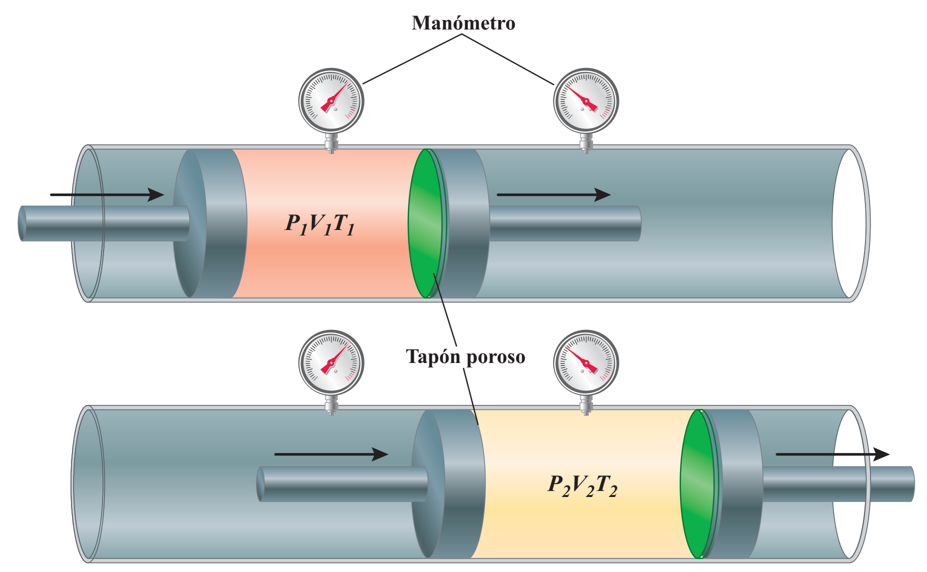


FIGURA 3.5
En el experimeto de Joule-Thomson, se fuerza un gas a través de un tapón poroso, usando un mecanismo de pistón y cilindro. Los pistones se mueven para mantener constante la presión en cada región. Hay una apreciable caída de presión a través del tapón y se mide el cambio de temperatura del gas. Las figuras superior e inferior muestran los estados inicial y final, respectivamente. Como se muestra en el texto, si el conjunto del cilindro y el pistón forman una pared adiabática entre el sistema (los gases a ambas caras del tapón) y el medio, la expansión es isentálpica.

con mucha mayor sensibilidad que el experimento de Joule. En este experimento, el gas fluye desde un cilindro a alta presión a la izquierda a un cilindro a baja presión a la derecha, a través de un tapón poroso de un tubo aislado. Los pistones se mueven para mantener la presión inalterada en cada región hasta que todo el gas se ha transferido a la región de la derecha del tapón poroso. Si se usa N_2 en el proceso de expansión ($P_1 > P_2$), se encuentra que $T_2 < T_1$; en otras palabras, el gas se enfría cuando se expande. ¿Cuál es el origen de este efecto? Consideremos una cantidad de gas igual al volumen inicial V_1 que pasa a través del aparato de izquierda a derecha. El trabajo total en este proceso es la suma del trabajo llevado a cabo por el movimiento de los pistones en cada cara del tapón separadamente:

$$w = w_{izq} + w_{der} = -\int_{V_1}^{0} P_1\, dV - \int_{0}^{V_2} P_2\, dV = -P_2V_2 + P_1V_1 \tag{3.48}$$

Como el tubo está aislado, $q = 0$, y

$$\Delta U = U_2 - U_1 = w = -P_2V_2 + P_1V_1 \tag{3.49}$$

Esta ecuación se reagrupa en la forma

$$U_2 + P_2V_2 = U_1 + P_1V_1 \quad \text{o} \quad H_2 = H_1 \tag{3.50}$$

Nótese que la entalpía es constante en la expansión, esto es, la expansión es isentálpica. Para las condiciones del experimento, usando N_2, tanto dT como dP son negativas, de forma que $(\partial T/\partial P)_H > 0$. La ratio limitante determinada experimentalmente de ΔT a ΔP a entalpía constante se conoce como coeficiente de Joule-Thomson:

$$\mu_{J-T} = \lim_{\Delta P \to 0}\left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_H = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \tag{3.51}$$

Si μ_{J-T} es positivo, las condiciones son tales que domina la parte atractiva del potencial, y si μ_{J-T} es negativo, domina la parte repulsiva del potencial. Usando los valores determinados experimentalmente de μ_{J-T}, se puede calcular $(\partial H/\partial P)_T$. Para un proceso isentálpico,

$$dH = C_P\,dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = 0 \tag{3.52}$$

Dividiendo por dP y haciendo explícita la condición $dH = 0$,

$$C_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0 \tag{3.53}$$

$$\text{dando}\quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -C_P\mu_{J-T}$$

La Ecuación (3.53) establece que se puede calcular $(\partial H/\partial P)_T$ usando las propiedades dependientes del material C_P y μ_{J-T}. Como μ_{J-T} no es cero para gases reales, la dependencia con la presión de H no se puede despreciar en un proceso de expansión o compresión en el que el cambio de presión es grande. Nótese que $(\partial H/\partial P)_T$ puede ser positivo o negativo, dependiendo del valor de μ_{J-T} a la P y T de interés.

Si μ_{J-T} se se mide experimentalmente, se puede calcular $(\partial U/\partial V)_T$ como se muestra en el Problema Ejemplo 3.10. Tiene la ventaja de que el cálculo de $(\partial U/\partial V)_T$ basado en medidas de C_P, μ_{J-T} y la compresibilidad isotérmica κ es mucho más preciso que una medida basada en el experimento de Joule. En la Tabla 3.3 se muestran los valores de μ_{J-T} para gases seleccionados. Debemos tener presente que μ_{J-T} es una función de P y ΔP, de forma que los valores contenidos en la tabla solamente son válidos para una variación pequeña de presión originada a 1 atm de presión.

TABLA 3.3

Coeficientes de Joule-Thomson para substancias seleccionadas, a 273 K y 1 atm

Gas	μ_{J-T} (K/MPa)
Ar	3.66
C_6H_{14}	-0.39
CH_4	4.38
CO_2	10.9
H_2	-0.34
He	-0.62
N_2	2.15
Ne	-0.30
NH_3	28.2
O_2	2.69

Fuente: Linstrom, P. J., y Mallard, W. G., Eds., NIST *Chemistry Webbook: NIST Standard Reference Database Number 69*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, recuperado de *http://webbook.nist.gov.*

PROBLEMA EJEMPLO 3.10

Usando la Ecuación (3.43), $(\partial H/\partial P)_T = [(\partial U/\partial V)_T + P](\partial V/\partial P)_T + V$, y la Ecuación (3.19), $(\partial U/\partial V)_T = T(\partial P/\partial T)_V - P$, deduzca una fórmula expresando $(\partial H/\partial P)_T$ enteramente en términos de cantidades medibles para un gas.

Solución

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + V$$

$$= \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + V$$

$$= -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V = -TV\beta + V = V(1-\beta T)$$

En esta Ecuación, β es el coeficiente de expansión térmica definido en la Ecuación (3.9).

PROBLEMA EJEMPLO 3.11

Usando la Ecuación (3.43),

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + V$$

demuestre que $\mu_{J-T} = 0$ para un gas ideal.

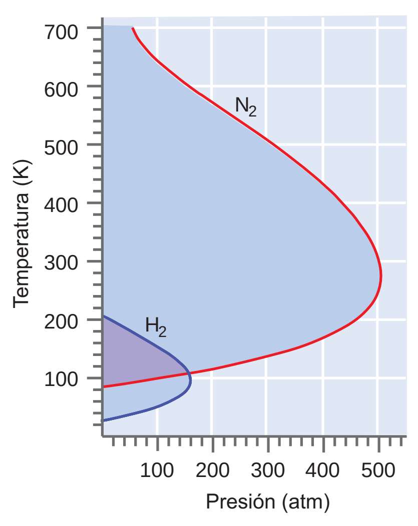


FIGURA 3.6
En las curvas de la figura, $\mu_{J-T}=0$, μ_{J-T} es positivo a la izquierda de las curvas y negativo a la derecha. Para experimentar enfriamiento en una expansión a 100 atm, T debe estar entre 50 y 150 K para el H_2. Las temperaturas correspondientes para el N_2 son 100 y 650 K.

Solución

$$\mu_{J-T}=-\frac{1}{C_P}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T=-\frac{1}{C_P}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T+P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T+V\right]$$

$$=-\frac{1}{C_P}\left[0+P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T+V\right]$$

$$=-\frac{1}{C_P}\left[P\left(\frac{\partial[nRT/P]}{\partial P}\right)_T+V\right]=-\frac{1}{C_P}\left[-\frac{nRT}{P}+V\right]=0$$

En este cálculo hemos usado el resultado $(\partial U/\partial V)_T=0$ para un gas ideal.

El Problema Ejemplo 3.11 muestra que para un gas ideal, μ_{J-T} es cero. Puede demostrarse que para un gas de van der Waals en el límite de presión cero

$$\mu_{J-T}=\frac{1}{C_{P,m}}\left(\frac{2a}{RT}-b\right) \tag{3.54}$$

3.8 Licuefacción de gases mediante una expansión isentálpica

Para gases reales, el coeficiente μ_{J-T} de Joule-Thomson puede tomar valores positivos o negativos en diferentes regiones del espacio P–T. Si μ_{J-T} es positivo, un decrecimiento en la presión da lugar a un enfriamiento del gas; si es negativo, la expansión del gas da lugar a un calentamiento. La Figura 3.6 muestra la variación de μ_{J-T} con T y P para el N_2 y el H_2. A lo largo de las líneas curvas, $\mu_{J-T}=0$. A la izquierda de cada curva, μ_{J-T} es positivo, y a la derecha negativo. La temperatura para la que $\mu_{J-T}=0$ se refiere como temperatura de inversión. Se realiza una expansión en la región en que μ_{J-T} es positivo, ΔT puede hacerse suficientemente grande conforme ΔP disminuya en la expansión como para licuar el gas. Nótese que la Ecuación (3.54) predice que la temperatura de inversión de un gas de van der Waals es independiente de P, lo que no está de acuerdo con el experimento.

Los resultados de la Figura 3.6 están de acuerdo con la observación de que a presión elevada ($100 < P < 500$ atm) la expansión de N_2 a 300 K da lugar a enfriamiento y que similares condiciones para el H_2 dan lugar a calentamiento. Para enfriar H_2 en una expansión, debe primeramente preenfiarse a 200 K, y la presión debe ser menor de 160 atm. He y H_2 se calientan en una expansión isentálpica a 300 K para $P < 200$ atm.

El efecto Joule-Thomson se puede usar para licuar gases tales como N_2, como se muestra en la Figura 3.7. Primeramente el gas a presión atmosférica se comprime hasta un valor de 50 a 200 atm, lo que da lugar a un aumento sustancial de su temperatura. Se enfría y a continuación se hace pasar a través de un intercambiador de calor en el que la temperatura disminuye hasta un valor de ~50 K del punto de ebullición. A la salida del intercambiador de calor, el gas se expande a través del boquere l hasta una presión final de 1 atm en una expansión isentálpica. El enfriamiento que tiene lugar debido a que $\mu_{J-T}>0$ provoca la licuefacción. El gas que se desprende se hace pasar a través del intercambiador de calor en la dirección opuesta a la del gas a licuar. Las dos corrientes de gas están separadas, pero en buen contacto térmico. En este proceso, el gas a licuar se enfría previamente, permitiendo que una sola etapa de expansión finalice la licuefacción

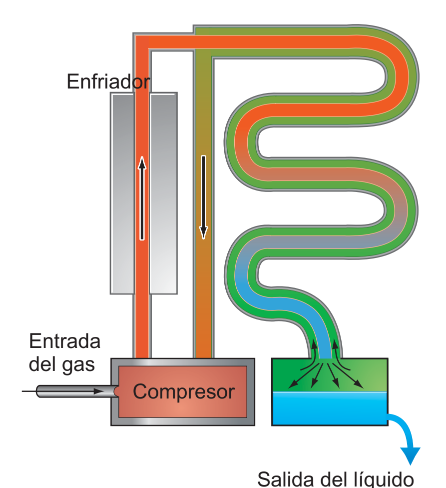


FIGURA 3.7
Descripción esquemática de la licuefacción de un gas usando una expansión Joule-Thomson isentálpica. El calor se extrae del gas sacándolo del compresor. Después se enfría en el intercambiador de calor a contracorriente, antes de expandirlo por el boquerel. La licuefacción tiene lugar debido a que su temperatura es suficientemente baja.

Vocabulario

capacidad calorífica a presión constante
capacidad calorífica a volumen constante
coeficiente de Joule-Thomson
coeficiente de expansión volumétrica térmica
compresibilidad isotérmica
derivadas parciales
diferencial exacta
experimento de Joule-Thomson
isentálpica
presión interna
regla cíclica

Cuestiones sobre Conceptos

C3.1 ¿Por qué $C_{P,m}$ es función de la temperatura para el etano, pero no para el argón?

C3.2 ¿Por qué $q_v = \Delta U$ sólo en un proceso a volumen constante? ¿Es válida esta fórmula, si es posible un trabajo diferente del P-V?

C3.3 Emplee la Figura 1.6 y explique por qué $(\partial U/\partial V)_T$ es, generalmente, pequeña en gases reales.

C3.4 Explique sin usar ecuaciones por qué $(\partial H/\partial P)_T$ es generalmente pequeña en gases reales.

C3.5 ¿Por qué es razonable escribir $dH \approx C_P dT + VdP$ para una muestra líquida o sólida?

C3.6 ¿Por qué la Ecuación $\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_P(T)\, dT = n\int_{T_i}^{T_f} C_{P,m}(T)\, dT$ es válida para un gas ideal, aunque en el proceso no sea constante P? ¿Es válida esta ecuación para un gas real? ¿Por qué?

C3.7 La capacidad calorífica $C_{P,m}$ es menor que $C_{V,m}$ para el H_2O(l) entre 4° y 5°C. Explique este resultado.

C3.8 ¿Cuál es la base física del resultado experimental de que U es una función de V a T constante, para un gas real? ¿Bajo qué condiciones decrecerá U conforme V crece?

C3.9 ¿Por qué siempre es válida la relación $C_P > C_V$ para un gas? ¿Puede ser válida $C_P < C_V$ para un líquido?

C3.10 ¿Puede licuarse un gas mediante una expansión isentálpica si $\mu_{J-T} = 0$?

Problemas

P3.1 Una diferencial $dz = f(x,y)dx + g(x,y)dy$ es exacta si la integral $\int f(x,y)dx + \int g(x,y)dy$ es independiente del camino. Demuestre que la diferencial $dz = 2xydx + x^2dy$ es exacta integrando dz a lo largo de los caminos $(1,1) \rightarrow (5,1) \rightarrow (5,5)$ y $(1,1) \rightarrow (3,1) \rightarrow (3,3) \rightarrow (5,3) \rightarrow (5,5)$. El primer número en cada paréntesis es la coordenada x, y el segundo número es la coordenada y.

P3.2 La función $f(x,y)$ viene dada por $f(x,y) = xy\,\text{sen}5x + x^2\sqrt{y}\ln y + 3e^{-2x^2}\cos y$. Determine

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y, \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x, \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_y, \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_x, \left(\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right)_x$$

$$\text{y} \quad \left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right)_y \quad \text{Es} \left(\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right)_x = \left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right)_y ?$$

Obtenga una expresión para la diferencial total, df.

P3.3 Este problema es para practicar la regla cíclica. Use la ley de los gases ideales para obtener las tres funciones $P = f(V,T)$, $V = g(P,T)$, y $T = h(P,V)$. Demuestre que se cumple la regla cíclica $(\partial P/\partial V)_T (\partial V/\partial T)_P (\partial T/\partial P)_V = -1$.

P3.4 Usando la regla de la cadena para la diferenciación, demuestre que el coeficiente de expansión isobárica, expresado en términos de la densidad viene dado por $\beta = -1/\rho(\partial\rho/\partial T)_P$.

P3.5 Se llena completamente un vaso con agua líquida y se sella a 25.0°C y a una presión de 1.00 bar. ¿Cuál es la presión si la temperatura del sistema se eleva a 60.0°C? Bajo estas condiciones, $\beta_{agua} = 2.04 \times 10^{-4}$ K^{-1}, $\beta_{vaso} = 1.02 \times 10^{-4}$ K^{-1}, y $\kappa_{agua} = 4.59 \times 10^{-5}$ bar^{-1}.

P3.6 Como U es una función de estado, $(\partial/\partial V\,(\partial U/\partial T)_V)_T = (\partial/\partial T\,(\partial U/\partial V)_T)_V$. Usando esta relación, demuestre que $(\partial C_V/\partial V)_T = 0$ para un gas ideal.

P3.7 Como V es una función de estado, $(\partial/\partial P\,(\partial V/\partial T)_P)_T = (\partial/\partial T\,(\partial V/\partial P)_T)_P$. Usando esta relación, demuestre que la compresibilidad isotérmica y el coeficiente de expansión isobárica están relacionados mediante $(\partial\beta/\partial P)_T = -(\partial\kappa/\partial T)_P$.

P3.8 Integre la expresión $\beta = 1/V\,(\partial V/\partial T)_P$ suponiendo que β es independiente de la presión. De este modo, obtenga una expresión para V en función de T y β a P fija

P3.9 La capacidad calorífica molar $C_{P,m}$ del SO_2(g) para el intervalo 300 K < 1700 K viene dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{C_{P,m}}{R} = 3.093 + 6.967\times10^{-3}\frac{T}{\text{K}} - 45.81\times10^{-7}\frac{T^2}{\text{K}^2} + 1.035\times10^{-9}\frac{T^3}{\text{K}^3}$$

En esta ecuación, T es la temperatura absoluta en Kelvin. Los cocientes T^n/K^n aseguran que $C_{P,m}$ tiene las dimensiones correctas. Suponiendo el comportamiento de gas ideal, calcule q, w, ΔU y ΔH si 1 mol de SO_2(g) se calienta de 75° a 1350°C a una presión constante de 1 bar. Explique el signo de w.

P3.10 Partiendo de la ecuación de estado de van der Waals, encuentre una expresión para la diferencial total dP en términos de dV y dT. Calculando las derivadas parciales mixtas $(\partial/\partial T\,(\partial P/\partial V)_T)_V$ y $(\partial/\partial V\,(\partial P/\partial T)_V)_T$, determine si dP es una diferencial exacta.

P3.11 Obtenga una expresión para la compresibilidad isotérmica $\kappa = -1/V\,(\partial V/\partial P)_T$ para un gas de van der Waals.

P3.12 Considerando la entalpía como una función T y P, use la regla cíclica para obtener la expresión

$$C_P = -\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \bigg/ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$$

P3.13 La Ecuación (3.38), $C_P = C_V + TV(\beta^2/\kappa)$, C_P y C_V con β y κ. Use esta ecuación para evaluar $C_P - C_V$ para un gas ideal.

P3.14 Use $(\partial U/\partial V)_T = (\beta T - \kappa P)/\kappa$ para calcular $(\partial U/\partial V)_T$ en un gas ideal.

P3.15 Una pieza de 80.0 g de oro a 650 K se deja caer en 100.0 g de H_2O(l) a 298 K en un contenedor aislado a 1 bar de presión. Calcule la temperatura del sistema una vez alcanzado el equilibrio. Suponga que $C_{P,m}$ para el Au y el H_2O son constantes e iguales a los valores para 298 K en el rango de temperaturas de interés.

P3.16 Una masa de 35.0 g de H_2O(s) a 273 K se deja caer en 180.0 g de H_2O(l) a 325 K en un contenedor aislado a 1 bar de presión. Calcule la temperatura del sistema una vez que ha alcanzado el equilibrio. Suponga que $C_{P,m}$ para el H_2O es constante e igual a su valor a 298 K en todo el intervalo de temperaturas de interés.

P3.17 Una masa de 20.0 g de H_2O(g) a 373 K se hace fluir en 250 g de H_2O(l) a 300 K y1 atm. Calcule la temperatura final del sistema una vez alcanzado el equilibrio. Suponga que $C_{P,m}$ para el H_2O es constante e igual su valor a 298 K en todo el intervalo de temperatura de interés.

P3.18 Calcule w, q, ΔH y ΔU para el proceso en el que 1 mol de agua sufre la transición H_2O(l, 373 K) $\rightarrow$ H_2O(g, 460 K) a 1 bar de presión. El volumen del agua líquida a 373 K es 1.89×10^{-5} m^3 mol^{2}1 y el volumen del vapor de agua a 373 y 460 K es 3.03 y 3.74×10^{-2} m^3 mol^{-1}, respectivamente. Para el vapor de agua, $C_{P,m}$ puede considerarse constante en el intervalo de temperatura de interés e igual a 33.58 J mol^{-1} K^{-1}.

P3.19 Como $(\partial H/\partial P)_T = -C_P\mu_{J-T}$, se puede calcular el cambio de entalpía en la expansión de un gas a temperatura constante. Para ello, debe conocerse la dependencia funcional de μ_{J-T} con P. Tratando el Ar como un gas de van der Waals calcule ΔH cuando se expande 1 mol de Ar de 400 bar a 1.00 bar a 300 K. Suponga que μ_{J-T} es independiente de la presión y viene dado por $\mu_{J-T} = [(2a/RT) - b]/C_{P,m}$, y $C_{P,m}$ = 5/2R para el Ar. ¿Qué valor tendría ΔH si el gas exhibiera un comportamiento ideal?

P3.20 Usando el resultado de la Ecuación (3.8), $(\partial P/\partial T)_V = \beta/\kappa$, exprese β en función de κ y V_m para un gas ideal, y β en función de b, κ, y V_m para un gas de van der Waals.

P3.21 El coeficiente de Joule se define como $(\partial T/\partial V)_U = 1/C_V\,[P - T\,(\partial P/\partial T)_V]$. Calcule el coeficiente de Joule para un gas ideal y para un gas de van der Waals.

P3.22 Use la relación $(\partial U/\partial V)_T = T(\partial P/\partial T)_V - P$ y la regla cíclica para obtener una expresión para la presión interna, $(\partial U/\partial V)_T$, en términos de P, β, T, y κ.

P3.23 Deduzca la siguiente relación,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V_m}\right)_T = \frac{3a}{2\sqrt{T}V_m(V_m + b)}$$

para la presión interna de un gas que obedece la ecuación de estado de Redlich-Kwong,

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T}}\frac{1}{V_m(V_m + b)}$$

P3.24 Deduzca una expresión para la presión de un gas que obedece la ecuación de estado de Bethelot,

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m^2}$$

P3.25 Para un gas que obedece la ecuación de estado

$$V_m = \frac{RT}{P} + B(T)$$

deduzca el resultado

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = B(T) - T\frac{dB(T)}{dT}$$

P3.26 Deduzca la siguiente expresión para calcular el cambio isotérmico en la capacidad calorífica a volumen constante: $(\partial C_V/\partial V)_T = T(\partial^2 P/\partial T^2)_V$.

P3.27 Use el resultado del Problema P3.26 para demostrar que $(\partial C_V/\partial V)_T$ es cero para un gas de van der Walls.

P3.28 Use el resultado del Problema P3.26 para deducir una fórmula para $(\partial C_V/\partial V)_T$ en un gas que obedece la ecuación de estado de Redlich-Kwong,

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T}}\frac{1}{V_m(V_m + b)}$$

P3.29 Para la ecuación de estado $V_m = RT/P + B(T)$, demuestre que

$$\left(\frac{\partial C_{P,m}}{\partial P}\right)_T = -T\frac{d^2B(T)}{dT^2}$$

[Sugerencia: Use la Ecuación (3.44) y la propiedad de las funciones de estado con respecto al orden de diferenciación en las derivadas segundas mixtas.]

P3.30 Use la relación

$$C_{P,m} - C_{V,m} = T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

la regla cíclica y la ecuación de estado de van der Waals para deducir una ecuación para $C_{P,m} - C_{V,m}$ en términos de V_m, T y las constantes del gas R, a, y b.

P3.31 Demuestre que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{\beta T - \kappa P}{\kappa}$$

P3.32 Demuestre que la expresión $(\partial U/\partial V)_T = T(\partial P/\partial T)_V - P$ se puede escribir en la forma

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T^2\left(\partial\left[\frac{P}{T}\right]\Big/\partial T\right)_V = -\left(\partial\left[\frac{P}{T}\right]\Big/\partial\left[\frac{1}{T}\right]\right)_V$$

CAPÍTULO 4

Termoquímica

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

La Termoquímica es la rama de la Termodinámica que investiga el flujo de calor hacia dentro o hacia fuera en un sistema en reacción y deduce la energía almacenada en los enlaces químicos. Conforme los reactantes se convierten en productos, el sistema puede absorber energía o liberarla al medio. Para una reacción que tiene lugar a temperatura y volumen constante, el calor que fluye del sistema es igual a ΔU de la reacción. Para una reacción que tiene lugar a temperatura y presión constantes, el calor que fluye del sistema es igual a ΔH de la reacción. La entalpía de formación se define como el calor que fluye del sistema en una reacción entre elementos puros que da lugar a la formación de 1 mol de producto. Como H es una función de estado, la entalpía de reacción se puede escribir como las entalpías de formación de los productos menos las de los reactantes. Esta propiedad permite calcular ΔH y ΔU para muchas reacciones, sin llevar a cabo ningún experimento. ■

4.1 La energía almacenada en los enlaces químicos se libera o se adquiere en las reacciones químicas

Una cantidad significativa de la energía interna o de la entalpía de una molécula se almacena en forma de enlaces químicos. Mientras los reactantes se convierten en productos durante una reacción química, la energía se puede liberar o adquirir conforme los enlaces se forman o rompen. Por ejemplo, consideremos una reacción en la que $N_2(g)$ e $H_2(g)$ se disocian en átomos, y los átomos se recombinan para formar $NH_3(g)$. En la Figura 4.1 se muestran los cambios de entalpía asociados con las etapas individuales y con la reacción total $1/2\ N_2(g) + 3/2\ H_2(g) \rightarrow NH_3(g)$. Nótese que los cambios grandes de entalpía están asociados a etapas individuales, mientras que el cambio de entalpía de la reacción global es mucho más pequeño.

Los cambios de entalpía o de energía interna resultantes de las reacciones químicas aparecen en el medio en forma de aumento o disminución de la temperatura, consecuencia de un flujo de calor y/o trabajo de expansión o de no expansión. Por ejemplo, la combustión de gasolina en un motor de automóvil se puede usar para efectuar trabajo de expansión sobre el medio. El trabajo eléctrico de no expansión es posible si las reacciones químicas tienen lugar en una célula electroquímica. En los Capítulos 6 y 11 se discute la extracción del trabajo de expansión y de no expansión de las reacciones químicas.

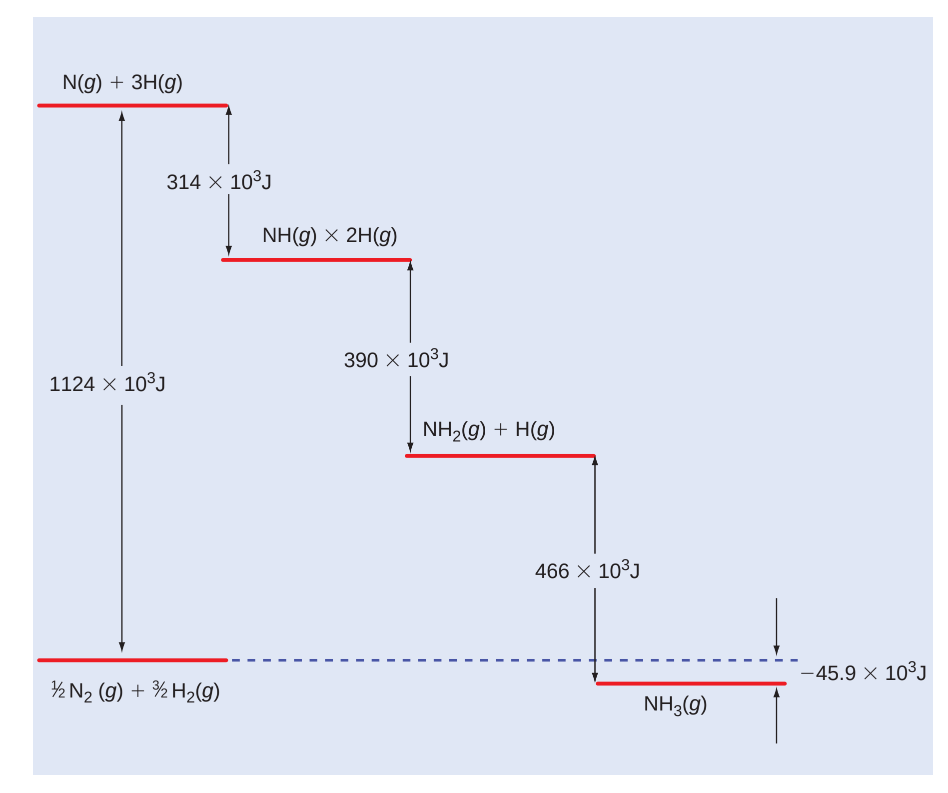


FIGURA 4.1
Cambios de entalpía para las etapas individuales en la reacción global $1/2\ N_2 + 3/2\ H_2 \rightarrow NH_3$.

En este capítulo, el objetivo es usar medidas del flujo de calor para determinar los cambios de U y H debidos a las reacciones químicas.

4.2 Cambios de energía interna y entalpía asociados a las reacciones químicas

En los capítulos previos, discutimos cómo se calculan ΔU y ΔH a partir del trabajo y flujo de calor entre el sistema y el medio, para procesos que no implican cambios de fase o reacciones químicas. En esta sección, extendemos esta discusión a sistemas en reacción. Como la mayor parte de las reacciones de interés para los químicos tienen lugar a presión constante, los químicos usan generalmente ΔH en lugar de ΔU como medida del cambio en la energía del sistema. Sin embargo, como ΔH y ΔU están relacionadas, se puede calcular una a partir de medidas de la otra.

Imaginemos que una reacción que implica una mezcla estequiométrica de reactantes se lleva a cabo a presión constante en un vaso de paredes diatérmicas sumergido en un baño de agua. Nuestra experiencia nos dice que la temperatura del baño de agua aumenta o disminuye conforme discurre la reacción, dependiendo de si la reacción toma o libera energía. Si la temperatura del baño de agua aumenta, el calor fluirá desde el sistema (el contenido del vaso de reacción) al medio (el baño de agua y el vaso). En este caso, decimos que la reacción es **exotérmica**. Si la temperatura del baño de agua disminuye, el valor fluye en este caso desde el medio al sistema, y decimos que la reacción es **endotérmica.**

La temperatura y presión del sistema también aumentarán o disminuirán conforme procede la reacción. Los valores totales medidos ΔU (o ΔH) incluyen las contribuciones de dos componentes separados: ΔU para la reacción a T y P constantes y ΔU procedente de los cambios en T y P. Para determinar ΔU de la reacción es necesario separar estas dos componentes. Considere la reacción de la Ecuación (4.1):

$$Fe_3O_4(s) + 4H_2(g) \rightarrow 3Fe(s) + 4H_2O(l) \tag{4.1}$$

Esta reacción sólo procede con una velocidad medible a temperaturas elevadas. Sin embargo, como mostraremos más tarde, es útil tabular todos los valores de ΔU y ΔH para reacciones a temperatura y presión estándares, generalmente 298.15 K y 1 bar. El estado estándar para gases es, realmente, un estado hipotético en el que el gas se comporta idealmente a la presión de 1 bar. Para la mayor parte de las reacciones, las desviaciones del comportamiento ideal son muy pequeñas. Nótese que se ha especificado la fase (sólido, líquido o gas) para cada reactante y producto, pues U y H son diferentes en cada fase. Como U y H son funciones de T y P, deben especificarse sus valores. Los cambios en la entalpía y energía interna a la presión estándar de 1 bar se indican mediante ΔH° y ΔU°. La **entalpía de reacción**, $\Delta H_{reacción}$, para los valores especificados de T y P se define como el calor retirado del medio conforme los reactantes se transforman en productos en las condiciones de T y P constantes. Es, por tanto, una cantidad negativa para las reacciones exotérmicas y positiva para las endotérmicas. ¿Cómo se puede determinar la entalpía de reacción y la energía interna? Como H es una función de estado, se puede elegir cualquier camino que proceda de los reactantes hasta los productos a los valores estándares de T y P. Es útil visualizar el siguiente proceso con dos etapas:

1. La reacción se lleva a cabo en un sistema aislado. Los valores de **estado estándar** T = 298.15 K y P = 1 bar se eligen como condiciones iniciales del sistema. Las paredes del vaso de reacción a presión constante se conectan en condiciones adiabáticas y se inicia la reacción. A 298.15 K, Fe_3O_4 y Fe son sólidos, H_2 es un gas, y H_2O es un líquido. La temperatura cambia de T a T' en el curso de la reacción. La reacción se describe mediante

$$(\{Fe_3O_4(s) + 4H_2(g)\}, 298.15\text{ K}, P = 1\text{ bar}) \rightarrow (\{3Fe(s) + 4H_2O(l)\}, T', P = 1\text{ bar}) \tag{4.2}$$

   Como el proceso en esta etapa es adiabático, $q_{P,a} = \Delta H_a^\circ = 0$.

2. En la segunda etapa, el sistema llega al equilibrio térmico con el medio. Las paredes del vaso de reacción se conectan en condiciones diatérmicas y el calor fluye hacia un baño de agua muy grande situado en el medio. En este proceso la temperatura cambia desde T' volviendo a su valor inicial 298.15 K. Este proceso se describe mediante

$$(\{3Fe(s) + 4H_2O(l)\}, T', P = 1\text{ bar}) \rightarrow (\{3Fe(s) + 4H_2O(l)\}, 298.15\text{ K}, P = 1\text{ bar}) \tag{4.3}$$

   El flujo de calor en esta etapa es $\Delta H_b^\circ = q_{P,b}$.

La suma de estas dos etapas es la reacción global en la que los estados inicial y final tienen los mismos valores de P y T, es decir, 298.15 K y 1 bar:

$$(\{Fe_3O_4(s) + 4H_2(g)\}, 298.15\text{ K}, P = 1\text{ bar}) \rightarrow (\{3Fe(s) + 4H_2O(l)\}, 298.15\text{ K}, P = 1\text{ bar}) \tag{4.4}$$

La suma de los valores de ΔH para las etapas individuales a 298.15 K, $\Delta H_{reacción}$, es

$$\Delta H^\circ_{reacción} = \Delta H^\circ_R = \Delta H^\circ_a + \Delta H^\circ_b = q_{P,a} + q_{P,b} = 0 + q_{P,b} = q_P \tag{4.5}$$

Nótese que como H es una función de estado, es irrelevante si la temperatura en el curso de la reacción difiere de 298.15 K. Es también irrelevante si T es mayor que 373 K de forma que el H_2O está presente como gas en vez de como líquido. Si las temperaturas inicial y final del sistema son 298.15 K, entonces el valor medido de q_P es $\Delta H^\circ_{reacción}$ a 298.15 K.

La discusión previa sugiere una vía operativa para determinar $\Delta H^\circ_{reacción}$ en una reacción a presión constante. Como los investigadores no tienen acceso a un baño de agua infinitamente grande, la temperatura del sistema y el medio cambian en el curso de la reacción. El procedimiento descrito, por tanto, se modifica en la siguiente forma. Se

permite que discurra la reacción, y se mide ΔT de un baño de agua de tamaño finito en el medio, inicialmente a 298.15 K. Si la temperatura del baño de agua disminuye, como resultado de la reacción, se calienta el baño para devolverlo a 298.15 K usando un calentador eléctrico. Haciendo eso, aseguramos que la P y T son las mismas, y, por tanto, $\Delta H = \Delta H^\circ_{reacción}$. ¿Cómo se determina $\Delta H^\circ_{reacción}$ en este caso? El trabajo eléctrico efectuado sobre el calentador que restablece la temperatura a 298.15 K es igual a $\Delta H^\circ_{298.15\text{K}}$, que es igual a $\Delta H^\circ_{reacción}$. Si la temperatura del baño de agua aumenta, como resultado de la reacción, en la cantidad ΔT, se mide en un experimento separado el trabajo eléctrico efectuado sobre el calentador en el baño de agua a 298.15 K que aumenta su temperatura en ΔT. En este caso, $\Delta H^\circ_{reacción}$ es igual al opuesto del trabajo eléctrico efectuado sobre el calentador.

Pese a que hemos descrito un método experimental para determinar $\Delta H^\circ_{reacción}$, tabular las entalpías de reacción para todas las reacciones químicas posibles sería una empresa monumental. Afortunadamente, $\Delta H^\circ_{reacción}$ se puede calcular a partir de los valores tabulados de las entalpías de los reactantes y productos individuales. Esto es ventajoso debido a que hay pocos reactantes y productos que reaccionan entre ellos. Consideremos $\Delta H^\circ_{298.15\text{K}}$ para la reacción de la Ecuación (4.1) a $T = 298.15$ K y $P = 1$ bar. Estos valores para P y T se eligen porque los valores termodinámicos están tabulados para dichas condiciones. Sin embargo, las entalpías estándares de reacción a otros valores de P y T se pueden calcular como se ha discutido en los Capítulos 2 y 3.

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{reacción\ 298.15\text{K}} &= H^\circ_{productos} - H^\circ_{reactantes} \\ &= 3H^\circ_m(\text{Fe}, s) + 4H^\circ_m(\text{H}_2\text{O}, l) - H^\circ_m(\text{Fe}_3\text{O}_4, s) - 4H^\circ_m(\text{H}_2, g) \end{aligned} \tag{4.6}$$

El subíndice m indica las cantidades molares. Pese a que la Ecuación (4.6) es correcta, no proporciona una vía útil para calcular $\Delta H^\circ_{298.15\text{ K}}$ porque no hay forma experimental de determinar las entalpías absolutas de cualquier elemento o compuesto. Esto es así porque no hay un cero que sirva como referencia única frente al que medir las entalpías individuales. Por esta razón, solamente se pueden determinar en un experimento ΔH y ΔU en lugar de H y U.

La Ecuación (4.6) se puede transformar en una forma más útil introduciendo las entalpías de formación. La **entalpía de formación** estándar, ΔH°_f, es la entalpía asociada a una reacción en la que el único producto de reacción es 1 mol de la especie de interés, y como reactantes solamente aparecen elementos puros en sus estados de agregación más estables. Nótese que a partir de esta definición , $\Delta H^\circ_f = 0$ para un elemento en su estado estándar debido a que reactantes y productos son iguales. Los únicos compuestos que se producen o consumen en la reacción $\text{Fe}_3\text{O}_4(s) + 4\text{H}_2(g) \rightarrow 3\text{Fe}(s) + 4\text{H}_2\text{O}(l)$ son Fe_3O_4(s) y $\text{H}_2\text{O}(l)$. En la reacción no aparecen elementos que no estén en su estado estándar. Las reacciones de formación para los compuestos a 298.15 K y 1 bar son

$$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\,\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O(l)}$$

$$\Delta H^\circ_{reacción} = \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}, l) = H^\circ_m(\text{H}_2\text{O}, l) - H^\circ_m(\text{H}_2, g) - \frac{1}{2}H^\circ_m(\text{O}_2, g) \tag{4.7}$$

$$3\text{Fe(s)} + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$$

$$\Delta H^\circ_{reacción} = \Delta H^\circ_f(\text{Fe}_3\text{O}_4, s) = H^\circ_m(\text{Fe}_3\text{O}_4, s) - 3H^\circ_m(\text{Fe}, s) - 2H^\circ_m(\text{O}_2, g) \tag{4.8}$$

Si se reescribe la Ecuación (4.6) en términos de las entalpías de formación, se obtiene esta Ecuación simple para la entalpía de reacción:

$$\Delta H^\circ_{reacción} = 4\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}, l) - \Delta H^\circ_f(\text{Fe}_3\text{O}_4, s) \tag{4.9}$$

Nótese que en esta Ecuación no aparecen elementos en su estado estándar. Este resultado se puede generalizar a cualquier transformación química

$$\nu_\text{A}\text{A} + \nu_\text{B}\text{B} + \ldots \rightarrow \nu_\text{X}\text{X} + \nu_\text{Y}\text{Y} + \ldots \tag{4.10}$$

que se escribe en la forma

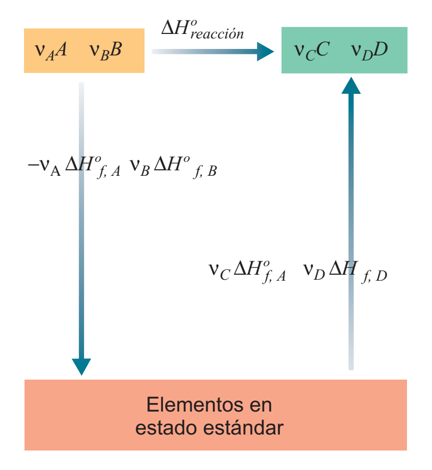


FIGURA 4.2
La Ecuación (4.12) proviene del hecho de que la entalpía de ambos caminos es la misma porque estan conectado a los mismos estados inicial y final.

$$\sum_i v_i X_i \tag{4.11}$$

La X_i indica las especies que aparecen en la ecuación global que no son elementos en su estado estándar. Los coeficientes estequiométricos unitarios v_i son positivos para los productos y negativos para los reactantes. Los cambios de entalpía asociados con esta reacción son

$$\Delta H^o_{reacción} = \sum_i \nu_i \Delta H^o_{f,productos} - \sum_i |\nu_i| \Delta H^o_{f,reactantes} \tag{4.12}$$

La Ecuación (4.12) puede describirse también como se muestra en la Figura 4.2. Se consideran dos caminos entre los reactantes A y B y los productos C y D en la reacción $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \nu_C C + \nu_D D$. El primero de ellos es un camino directo para el que $\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{reacción}$. En el segundo camino, primeramente A y B se rompen en sus elementos, cada uno en su estado estándar. A continuación, los elementos se combinan para formar C y D. $\Delta H^\circ = \sum_i v_i \Delta H^\circ_{f,productos} - \sum_i v_i \Delta H^\circ_{f,reactantes}$ es el cambio de entalpía para esta segunda ruta. Como H es una función de estado, el cambio de entalpía es el mismo en ambos caminos. Esta identidad se expresa en forma matemática en la Ecuación (4.12).

Una aplicación específica de esta ecuación general viene dada en la Ecuación (4.9). Esta expresión de $\Delta H^\circ_{reacción}$ es una gran simplificacióndel cálculo de los valores de las entalpías de reacción, debido a que las entalpías de reacción se pueden calcular usando solamente los valores tabulados de las entalpías de formación de compuestos en sus estados estándar. En la Tabla 4.1 (Apéndice B, Tablas de Datos) se listan las entalpías de formación para átomos y moléculas inorgánicas y las entalpías de formación para diversos compuestos orgánicos se listan en la Tabla 4.2 (Apéndice B, Tablas de Datos).

En este punto introducimos otra convención termodinámica para ser capaces de calcular cambios de entalpía implicados en disoluciones de electrolitos. La reacción en disolución que acontece cuando una sal, tal como el NaCl, se disuelve en agua es

$$NaCl(s) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

A causa de que no es posible formar solamente iones positivos o negativos en disolución, la medida de la entalpía de disoluión de un electrolito es la suma de las entalpías de todos los aniones y cationes formados. Para ser capaces de tabular los valores de las entalpías de formación de iones individuales, la entalpía de la reacción siguiente debe ser igual a cero a $P = 1$ bar para todas las temperaturas

$$1/2\ H_2(g) \rightarrow H^+(aq) + e^-(\text{electrodo metálico})$$

En otras palabras, las entalpías de disolución de iones se miden relativas al $H^+(aq)$. La Termodinámica de las disoluciones de electrolitos se discutirá con detalle en el Capítulo 10.

Como demuestran las discusiones previas, para calcular $\Delta H^\circ_{reacción}$, sólo son necesarias las entalpías de formación de los reactantes y productos. ΔH°_f son, a su vez, *diferencias* de entalpía entre los compuestos y sus elementos constituyentes, en lugar de entalpías absolutas. Sin embargo, hay una convención que permite especificar las entalpías absolutas usando los valores de ΔH°_f de los compuestos determinados experimentalmente. En esta convención, la entalpía absoluta molar de cada elemento puro en su estado estándar es igual a cero. En esta convención la entalpía molar absoluta de cualquier especie química en su estado estándar, H°_m, es igual a ΔH°_f. Para demostrar esta convención, consideramos la reacción de la Ecuación (4.8) :

$$\Delta H^\circ_{reacción} = \Delta H^\circ_f(Fe_3O_4, s) = H^\circ_m(Fe_3O_4, s) - 3H^\circ_m(Fe, s) - 2H^\circ_m(O_2, g) \tag{4.8}$$

Haciendo $H^\circ = 0$ para cada elemento en su estado estándar,

$$\Delta H^\circ_f(Fe_3O_4, s) = H^\circ_m(Fe_3O_4, s) - 3 \times 0 - 2 \times 0 = H^\circ_m(Fe_3O_4, s) \tag{4.13}$$

El valor de $\Delta H^\circ_{reacción}$ para cualquier reacción que implique compuestos y elementos no se altera por esta convención. De hecho, se podría elegir un número diferente para

la entalpía absoluta de cada elemento puro en su estado estándar y seguiría sin cambiar el valor de $\Delta H^{\circ}_{reacción}$. Sin embargo, es mucho más conveniente (y fácil de recordar) si se hace $H^{\circ}_{m} = 0$ para todos los elementos en sus estados estándar. Esta convención se usará de nuevo en el Capítulo 6 cuando se discuta el potencial químico.

4.3 La ley de Hess está basada en que la entalpía es una función de estado

Como se ha discutido en la sección previa, es extremadamente útil tabular los valores de ΔH°_{f} para los compuestos químicos a unos cuantos valores fijados de P y T. A partir de los valores de ΔH°_{f} para una serie de compuestos, se pueden calcular $\Delta H^{\circ}_{reacción}$ para todas las reacciones de esos compuestos a los valores de P y T.

Pero ¿cómo se determina ΔH°_{f} ? Consideremos la reacción de formación de C_2H_6(g):

$$2C(s) + 3H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g) \tag{4.14}$$

El grafito es el estado estándar de agregación de carbono a 298.15 K y 1 bar a causa de que es ligeramente más estable que el diamante en esas condiciones. Sin embargo, es improbable que se obtuviera solamente etano si ocurriera la reacción que se ha escrito. Dado este impedimento experimental, ¿cómo podemos determinar ΔH°_{f} para el etano? Para obtener ΔH°_{f} del etano, aprovechamos la ventaja de que ΔH°_{f} es independiente del experimento. En este contexto, independencia del camino significa que el cambio de entalpía es idéntico para cualquier secuencia de reacciones cuya suma sea idéntica a la misma reacción global. Este enunciado se conoce como ley de Hess. Por tanto, podemos elegir libremente cualquier secuencia de reacciones que den lugar al resultado deseado. Las reacciones de combustión son muy adecuadas para estos propósitos, debido a que en general proceden rápidamente, hasta completarse y producen solamente unos pocos productos. Para determinar ΔH°_{f} del etano, se pueden llevar a cabo las siguientes reacciones de combustión:

$$C_2H_6(g) + 7/2O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l) \qquad \Delta H^{\circ}_{I} \tag{4.15}$$

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^{\circ}_{II} \tag{4.16}$$

$$H_2(g) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H^{\circ}_{III} \tag{4.17}$$

Estas reacciones se combinan del modo siguiente para obtener la reacción deseada:

$$2 \times [C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)] \qquad 2\Delta H^{\circ}_{II} \tag{4.18}$$

$$2CO_2(g) + 3H_2O(l) \rightarrow C_2H_6(g) + 7/2O_2(g) \qquad -\Delta H^{\circ}_{I} \tag{4.19}$$

$$3 \times [H_2(g) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow H_2O(l)] \qquad 3\ \Delta H^{\circ}_{III} \tag{4.20}$$

$$2C(s) + 3H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g) \qquad 2\ \Delta H^{\circ}_{II} - \Delta H^{\circ}_{I} + 3\ \Delta H^{\circ}_{III}$$

Resaltamos de nuevo que no es necesario que estas reacciones se lleven a cabo a 298.15 K. El vaso de reacción donde se produce la combustión está sumergido en un baño de agua a 298.15 K. Si la temperatura en el vaso aumenta durante el curso de la reacción, se mide el flujo de calor que restablece el sistema y el medio a 298.15 K después de que se haya completado la reacción, permitiendo la determinación de $\Delta H^{\circ}_{reacción}$ a 298.15 K.

Se deben hacer varias puntualizaciones sobre los cambios de entalpía en relación con el balance total de las ecuaciones que describen las reacciones químicas. Primeramente, como H es una función extensiva, multiplicando todos los coeficientes estequiométricos por cualquier número, se escala $\Delta H^{\circ}_{reacción}$ en el mismo factor. Por tanto, es importante saber la serie de coeficientes estequiométricos que se han utilizado si se da un valor numérico de $\Delta H^{\circ}_{reacción}$. En segundo lugar, como las unidades de ΔH°_{f} para todos los

compuestos de la reacción son kJ mol^{-1}, las unidades de la entalpía de reacción $\Delta H^{\circ}_{reacción}$ son también kJ mol^{-1}. Se podría poner la cuestión "¿por mol de qué?" dado que los coeficientes estequiométricos pueden diferir unos de otros. La respuesta a esta cuestión es por mol de reacción, tal como se ha *escrito*. Doblando todos los coeficientes estequiométricos se dobla $\Delta H^{\circ}_{reacción}$.

PROBLEMA EJEMPLO 4.1

La **entalpía de enlace** promedio del enlace O–H del agua se define como la mitad del cambio de entalpía de la reacción $H_2O(g) \rightarrow 2H(g) + O(g)$. Las entalpías de formación, ΔH°_f, para H(*g*) y O(*g*) son 218.0 y 249.2 kJ mol^{-1}, respectivamente, a 298.15 K, y ΔH°_f para $H_2O(g)$ es 2241.8 kJ mol^{-1} a la misma temperatura.

a. Use esta información para determinar la entalpía de enlace promedio del enlace O–H en agua a 298.15 K.

b. Determine la **energía de enlace** promedio, ΔU, del enlace O–H en agua a 298.15 K. Suponga un comportamiento de gas ideal.

Solución

a. Consideremos la secuencia

$H_2O(g) \rightarrow H_2(g) + 1/2\ O_2(g)$	$\Delta H^{\circ} = 241.8$ kJ mol^{-1}
$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$	$\Delta H^{\circ} = 2 \times 218.0$ kJ mol^{-1}
$1/2\ O_2(g) \rightarrow O(g)$	$\Delta H^{\circ} = 249.2$ kJ mol^{-1}
$H_2O(g) \rightarrow 2H(g) + O(g)$	$\Delta H^{\circ} = 927.0$ kJ mol^{-1}

Este es el cambio de entalpía asociado a la ruptura de los dos enlaces O–H en condiciones estándar. Concluimos que la entalpía de enlace promedio del enlace O–H en el agua es $\frac{1}{2} \times 927.0\ \text{kJ mol}^{-1} = 463.5\ \text{kJ mol}^{-1}$. Resaltamos que éste es el valor medio debido a que los valores de ΔH para las transformaciones $H_2O(g) \rightarrow H(g) + OH(g)$ y $OH(g) \rightarrow O(g) + H(g)$ difieren.

b. $\Delta U^{\circ} = \Delta H^{\circ} - \Delta(PV) = \Delta H^{\circ} - \Delta nRT$

$= 927.0\ \text{kJ mol}^{-1} - 2 \times 8.314\ \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 298.15\ \text{K} = 922.0\ \text{kJ mol}^{-1}$

El valor promedio de ΔU° para el enlace O–H en el agua es $\frac{1}{2} \times 922.0\ \text{kJ mol}^{-1} = 461.0\ \text{kJ mol}^{-1}$. La energía de enlace y la entalpía de enlace son casi idénticas.

El Problema Ejemplo 4.1 muestra cómo se pueden calcular las energías de enlace a partir de las entalpías de reacción. El valor de la energía de un enlace es de particular importancia para los químicos en la estimación de la estabilidad térmica de un compuesto así como su estabilidad con respecto a las reacciones con otras moléculas. En la Tabla 4.1 [N. K. Kildahl, *J. Chemical Education*, 72 (1995), 423] se muestran los valores de las energías de enlace tabulados en el formato de la tabla periódica, junto a las electronegatividades. El valor de la energía de enlace, D_{A-B}, para una combinación A–B que no figure en la tabla, se puede calcular usando la relación empírica debida a Linus Pauling

$$D_{A-B} = \sqrt{D_{A-A} D_{B-B}} + 96.5(x_A - x_B)^2 \tag{4.21}$$

donde x_A y x_B son las electronegatividades de los átomos A y B.

TABLA 4.1

Energías de enlace medias

1	2	Energías de enlace seleccionadas (kJ/mol)	13	14	15	16	17	18
H,2.20 432 --- 432 459 565								**He**
Li,0.98 105 --- 243 --- 573	**Be**,1.57 208 --- --- ---,444 632		**B**,2.04 293 --- 389 536,636 613	**C**,2.55 346 602,835 411 358,799 485	**N**,3.04 167 418,942 386 201,607 283	**O**,3.44 142 494 459 142,494 190	**F**,3.98 155 --- 565 --- 155	**Ne**
Na,0.93 72 --- 197 --- 477	**Mg**,1.31 129 --- --- ---,377 513		**Al**,1.61 -- --- 272 --- 583	**Si**,1.90 222 318 318 452,640 565	**P**,2.19 220 ---,481 322 335,544 490	**S**,2.58 240 425 363 ---,523 284	**Cl**,3.16 240 --- 428 218 249	**Ar**
K,0.82 49 --- 180 --- 490	**Sr**,1.00 105 --- --- ---,460 550		**Ga**,1.81 113 --- --- --- 469	**Ge**,2.01 188 272 --- --- 470	**As**,2.18 146 ---,380 247 301,389 440	**Se**,2.55 172 272 276 --- 351	**Br**,2.96 190 --- 362 201 250	**Kr** 50
Rb,0.82 45 --- 163 --- 490	**Sr**,0.95 84 --- --- ---,347 553		**In**,1.78 100 --- --- --- 523	**Sn**,1.80 146 --- --- --- 450	**Sb**,2.05 121 ---,295 --- ---- 420	**Te**,2.10 126 218 238 ---- 393	**I**,2.66 149 -- 295 201 278	**Xe** 84 131
Cs,0.79 44 --- 176 --- 502	**Ba**,0.89 44 --- --- 467,561 578		**Tl**,2.04 --- --- --- --- 439	**Pb**,2.33 --- --- --- --- 360	**Bi**,2.02 --- ---,192 --- 350	**Po**,2.00	**At**,2.20 116	**Rn**

CLAVE

		Clave	
	Símbolo del elemento	C,2.55	Electronegatividad
	C—C	346	Enlace simple consigo mismo
C═C,	C≡C	602,835	Enlace doble, triple consigo mismo
	H—C	411	Enlace con H
O—C,	O═C	358,799	Enlace simple o doble con O
	C—F	485	Enlace con F

4.4 Dependencia de las entalpías de reacción con la temperatura

Supongamos que pretendemos llevar a cabo a temperatura elevada una reacción que es suavemenete exotérmica a 298.15 K. ¿La reacción es endotérmica o exotérmica a temperatura elevada? Para responder a esta pregunta, es necesario determinar $\Delta H^{\circ}_{reacción}$ a

temperatura elevada. Suponemos que no ocurren cambios de fase en el intervalo de temperatura de interés. La entalpía de cada reactante y producto a la temperatura T está relacionada con su valor a 298.15 K mediante la Ecuación (4.22), que tiene en cuenta la energía suministrada para a calentar la sustancia hasta la nueva temperatura a presión constante:

$$H_T^\circ = H_{298.15\text{K}}^\circ + \int_{298.15\text{K}}^{T} C_P(T')dT' \tag{4.22}$$

La prima en la integral indica una "variable muda" que, por lo demás, es igual a la temperatura. Esta notación es necesaria porque T aparece en el límite superior de la integral. En la Ecuación (4.22), $H_{298.15\text{ K}}^\circ$ es la entalpía absoluta a 1 bar y 298.15 K. Sin embargo, como no hay valores únicos de las entalpías absolutas, es útil combinar las ecuaciones similares de los reactantes y productos con el fin de obtener la siguiente ecuación para la entalpía de reacción a la temperatura T:

$$\Delta H^\circ_{reacción,T} = \Delta H^\circ_{reacción,\,298.15\text{K}} + \int_{298.15\text{K}}^{T} \Delta C\ (T')dT' \tag{4.23}$$

donde

$$\Delta C_p(T') = \sum_i v_i C_{p,i}(T') \tag{4.24}$$

En esta Ecuación, la suma se extiende a reactantes y productos incluyendo tanto elementos como compuestos. Los elementos deben incluirse, ya que $\Delta H_f^\circ = 0$ solamente para un elemento en el estado estándar a la temperatura 298.15 K, y $C_{P,i}(T) \neq 0$. En el Problema Ejemplo 4.2 mostramos un cálculo de $\Delta H^\circ_{reacción}$ a temperatura elevada.

PROBLEMA EJEMPLO 4.2

Calcule la entalpía de formación del HCl(g) a 1450 K y 1 bar de presión, sabiendo que $\Delta H_f^\circ(\text{HCl},g)$ = 292.3 kJ mol^{-1} a 298.15 K y

$$C^\circ_{P,m}(\text{H}_2,g) = \left(29.064 - 0.8363\times10^{-3}\frac{T}{\text{K}} + 20.111\times10^{-7}\frac{T^2}{\text{K}^2}\right)\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$C^\circ_{P,m}(\text{Cl}_2,g) = \left(31.695 + 10.143\times10^{-3}\frac{T}{\text{K}} - 40.373\times10^{-7}\frac{T^2}{\text{K}^2}\right)\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$C^\circ_{P,m}(\text{HCl},g) = \left(28.165 + 1.809\times10^{-3}\frac{T}{\text{K}} + 15.464\times10^{-7}\frac{T^2}{K^2}\right)\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

en este intervalo de temperatura. Los cocientes T/K y T^2/K^2 aparecen en estas ecuaciones para que la capacidad calorífica tenga las unidades correctas.

Solución

Por definición, la reacción de formación se escribe como

$$1/2\ \text{H}_2(g) + 1/2\ \text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{HCl}(g)$$

y

$$\Delta H^\circ_{f,1450\,\text{K}} = \Delta H^\circ_{f,298.15\,\text{K}} + \int_{298.15}^{1450} \Delta C_P^\circ(T)\,dT$$

$$\Delta C_P^\circ(T) = \left[28.165 + 1.809\times10^{-3}\frac{T}{\text{K}} + 15.464\times10^{-7}\frac{T^2}{\text{K}^2}\right.$$
$$-\frac{1}{2}\left(29.064 - 0.8363\times10^{-3}\frac{T}{\text{K}} + 20.111\times10^{-7}\frac{T^2}{\text{K}^2}\right)$$
$$\left.-\frac{1}{2}\left(31.695 + 10.143\times10^{-3}\frac{T}{\text{K}} - 40.373\times10^{-7}\frac{T^2}{\text{K}^2}\right)\right]\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$
$$= \left(-2.215 - 2.844\times10^{-3}\frac{T}{\text{K}} + 25.595\times10^{-7}\frac{T^2}{\text{K}^2}\right)\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{1450K}^\circ = -92.3\,\text{kJ mol}^{-1} + \int_{298.15}^{1450}\left(-2.215 - 2.844\times10^{-3}\frac{T}{\text{K}} + 25.595\times10^{-7}\frac{T^2}{\text{K}^2}\right)$$
$$\times d\frac{T}{\text{K}}\,\text{J mol}^{-1}$$
$$= -92.3\,\text{kJ mol}^{-1} - 2.836\,\text{kJ mol}^{-1} = -95.1\,\text{kJ mol}^{-1}$$

En este caso particular, el cambio en la entalpía de reacción no es grande. Esto es debido a que $\Delta C_P^\circ(T)$ es pequeña, aunque no lo sean las $C_{P,i}^\circ(T)$ individuales.

4.5 Determinación experimental de ΔU y ΔH en las reacciones químicas

Para las reacciones químicas, ΔU y ΔH se determinan, generalmente, a través de experimentos. En esta sección, discutimos cómo se llevan a cabo estos experimentos. Si alguno o todos los reactantes o productos son volátiles, es necesario retener la mezcla de reacción para la que queremos medir ΔU y ΔH. Un experimento tal se puede llevar a cabo en una **bomba calorimétrica**, mostrada esquemáticamente en el Figura 4.3. En una bomba calorimétrica, la reacción tiene lugar a volumen constante. El motivo de hacerlo así es que si $dV = 0$, $\Delta U = q_V$. Por tanto, una medida del flujo de calor proporciona una medida directa de $\Delta U_{reacción}^\circ$. La utilización de la bomba calorimétrica está restringida a mezclas de reacción que contengan gases, debido a que es impracticable llevar a cabo reacciones químicas a volumen constante en sistemas que consten únicamente de líquidos y sólidos, como se mostró en el Problema Ejemplo 3.2. ¿Cómo se determinan $\Delta U_{reacción}^\circ$ y $\Delta H_{reacción}^\circ$ en un experimento así?

La bomba calorimétrica es una buena ilustración de cómo se puede definir el sistema y el medio para simplificar el análisis de un experimento. El sistema se define como el contenido de un vaso presurizado de paredes gruesas de acero inoxidable, el mismo vaso presurizado y el baño de agua interno. Dada esta definición del sistema, el medio consiste en el contenedor que mantiene el baño de agua interno, la parte exterior del baño y el resto del universo. El contenedor que encierra al baño de agua interno está inmerso en un baño de agua externo cuya temperatura se mantiene siempre a la temperatura del baño interno a través de un calentador. Por tanto, no habrá flujo de calor entre el sistema y el medio, y $q = 0$. Como el experimento tiene lugar a volumen constante, $w = 0$. Por tanto, $\Delta U = 0$. Estas condiciones describen un sistema aislado de tamaño finito que no está acoplado al resto del universo. Solamente estamos interesados en una parte de este sistema, a saber, la mezcla de reacción.

¿Cuáles son los componentes individuales que constituyen ΔU? Consideremos el sistema consistente en tres subsistemas: los reactantes en el calorímetro, el vaso del calorímetro y el baño de agua interno. Estos tres subsistemas están separados por paredes diatérmicas rígidas y están en equilibrio térmico. La energía se redistribuye en los subsistemas a través de los procesos siguientes. Los reactantes se convierten en productos, la energía del baño de agua interno se modifica por el cambio de temperatura, ΔT, y lo mismo es cierto para el calorímetro.

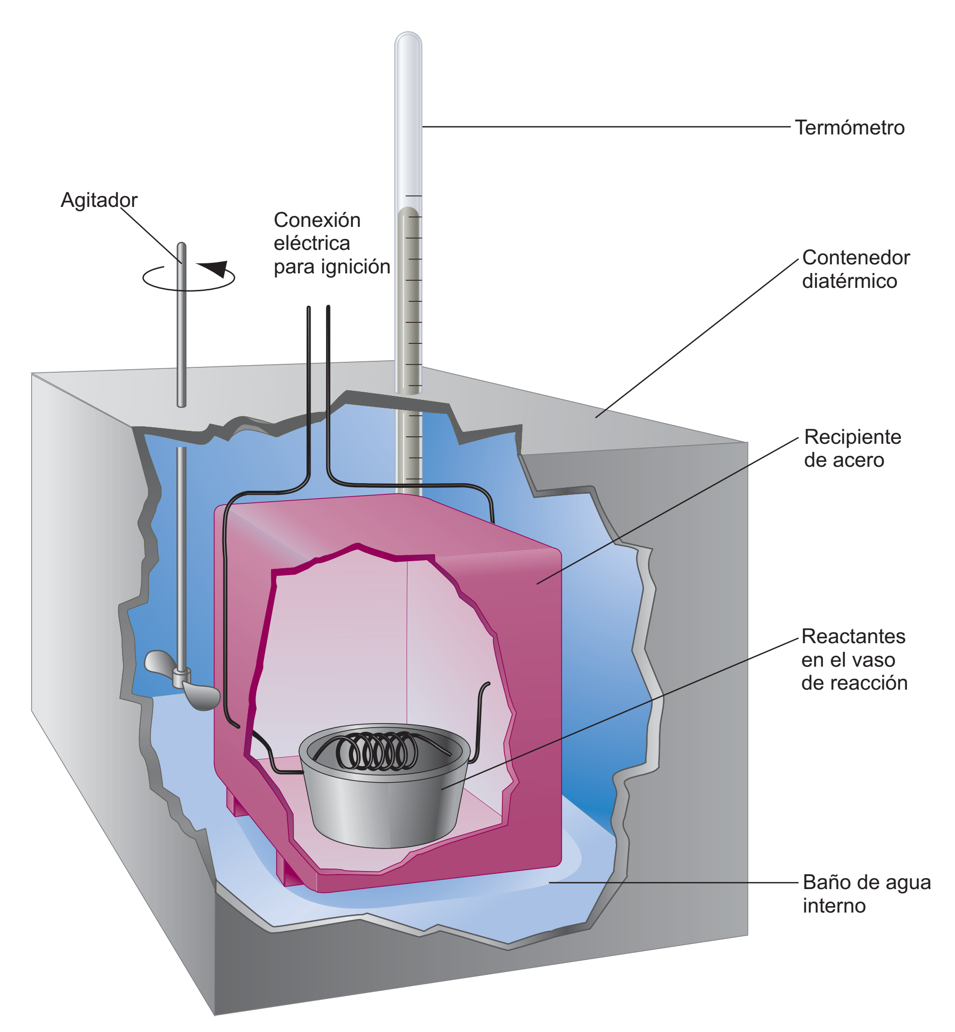


FIGURA 4.3
Diagrama esquemático de una bomba calorimétrica. La muestra líquida o sólida se sitúa en una cubeta suspendida en el recipiente de acero de paredes gruesas, que está lleno de O_2 gaseoso. El vaso está inmerso en un baño de agua interno y su temperatura está monitorizada. El contenedor diatérmico está inmerso en otro baño de agua externo (no mostrado) cuya temperatura se mantiene al mismo valor que el baño interno mediante un calentador. Haciendo esto, no hay intercambio de calor entre el baño de agua interno y el resto del universo.

$$\Delta U^\circ = \frac{m_s}{M_s}\Delta U^\circ_{reacción,m} + \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} C_{H_2O,m}\Delta T + C_{calorímetro}\Delta T = 0 \quad (4.25)$$

En la Ecuación (4.25), ΔT es el cambio de temperatura del baño de agua interno. La masa de agua del baño interno, m_{H_2O} su peso molecular, M_{H_2O}, su capacidad calorífica, $C_{H_2O,m}$, y la masa de la muestra, m_s, y su peso molecular, M_s, son conocidos. Nuestro interés se centra en determinar $\Delta U^\circ_{combustión,m}$. Sin embargo, para determinar $\Delta U^\circ_{reacción,m}$, debe determinarse primeramente la capacidad calorífica del calorímetro, $C_{calorímetro}$,llevando a cabo una reacción para la que se conozca $\Delta U^\circ_{reacción,m}$, como se ilustra en el Problema Ejemplo 4.3. En concreto, vamos a considerar una reacción de combustión entre un compuesto y un exceso de O_2:

PROBLEMA EJEMPLO 4.3

Cuando 0.972 g de ciclohexano sufren una combustión completa en una bomba calorimétrica, ΔT del baño de agua interno es 2.98°C. Para el ciclohexano, $\Delta U^\circ_{reacción,m}$ es -3913 kJ mol^{-1}. Dado este resultado, ¿cuál es el valor de $\Delta U^\circ_{reacción,m}$ para la combustión del benceno si ΔT es 2.36°C cuando 0.857 g de benceno sufren una combustión completa en el mismo calorímetro? La masa de agua en el baño interno es 1.812×10^3 g, y la $C_{P,m}$ del agua es 75.291 J K^{-1} mol^{-1}.

Solución

Para calcular la constante del calorímetro mediante la combustión del ciclohexano escribimos la Ecuación (4.25) de la siguiente forma:

$$C_{calorímetro} = \frac{-\frac{m_s}{M_s}\Delta U^\circ_{reacción} - \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} C_{H_2O,m}\Delta T}{\Delta T}$$

$$= \frac{\frac{0.972\,\text{g}}{84.16\,\text{g mol}^{-1}} \times 3913\times10^3\ \text{J mol}^{-1} - \frac{1.812\times10^3\ \text{g}}{18.02\,\text{g mol}^{-1}} \times 75.291\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 2.98\,^\circ\text{C}}{2.98\,^\circ\text{C}}$$

$$= 7.59\times10^3 \text{J}\ (^\circ\text{C})^{-1}$$

Para calcular $\Delta U^\circ_{reacción}$ para el benceno, usamos el valor de $C_{calorímetro}$:

$$\Delta U^\circ_{reacción} = -\frac{M_s}{m_s}\left(\frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} C_{H_2O,m}\Delta T + C_{calorímetro}\Delta T\right)$$

$$= -\frac{78.12\,\text{g mol}^{-1}}{0.857\ \text{g}} \times \left(\begin{array}{l}\frac{1.812\times10^3\text{g}}{18.02\,\text{g mol}^{-1}} \times 75.291\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 2.36\,^\circ\text{C} \\ + 7.59\times10^3 \text{J}(^\circ\text{C})^{-1} \times\ 2.36\,^\circ\text{C}\end{array}\right)$$

$$= -3.26\times10^6\ \text{J mol}^{-1}$$

Una vez que se ha determinado ΔU se puede determinar ΔH usando la siguiente ecuación:

$$\Delta H^\circ_{reacción} = \Delta U^\circ_{reacción} + \Delta(PV) \tag{4.26}$$

Para reacciones que solamente involucran a sólidos y líquidos, $\Delta U >> \Delta(PV)$ y $\Delta H \approx \Delta U$. Si alguno de los reactatntes o productos son gases, se puede ignorar el pequeño cambio de temperatura que se produce en el experimento del calorímetro y $\Delta(PV) = \Delta(nRT) = \Delta nRT$ de modo que

$$\Delta H^\circ_{reacción} = \Delta U^\circ_{reacción} + \Delta nRT \tag{4.27}$$

donde Δn es el cambio en el número de moles de gas de la reacción global. Para la primera reacción del Problema Ejemplo 4.3,

$$C_6H_{12}(l) + 9O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l) \tag{4.28}$$

y $\Delta n = 23$. Nótese que a $T = 298.15$ K, las forma más estable del ciclohexano y del agua es la líquida.

$$\Delta H^\circ_{reacción} = \Delta U^\circ_{reacción} - 3RT = -3913\times10^3\ \text{kJ mol}^{-1}\ -\ 3\times8.314\ \text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 298.15\ \text{K} = -3920\times10^3\ \text{J mol}^{-1} \tag{4.29}$$

Para esta reacción, $\Delta H^\circ_{reacción}$ y $\Delta U^\circ_{reacción}$ difieren tan sólo en un 0.2%.

Si la reacción bajo estudio no implica gases o líquidos altamente volátiles, no hay necesidad de operar bajo condiciones de volumen constante. Es preferible llevar a cabo la reacción a P constante, y $\Delta H^\circ_{reacción}$ se determina directamente porque $\Delta H^\circ_{reacción} = q_P$. Un vaso aislado mediante vacío por un tapón que ajusta fácilmente, como se muestra en la Figura 4.4 es adecuado en muchos casos y se puede tratar como un sistema compuesto aislado. La Ecuación (4.25) toma la siguiente forma para un calorímetro a presión constante que trata la disolución de una sal en agua:

$$\Delta H^\circ_{reacción} = \frac{m_s}{M_s}\Delta H^\circ_{solución,m} + \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} C_{H_2O,m}\Delta T + C_{calorímetro}\Delta T = 0 \tag{4.30}$$

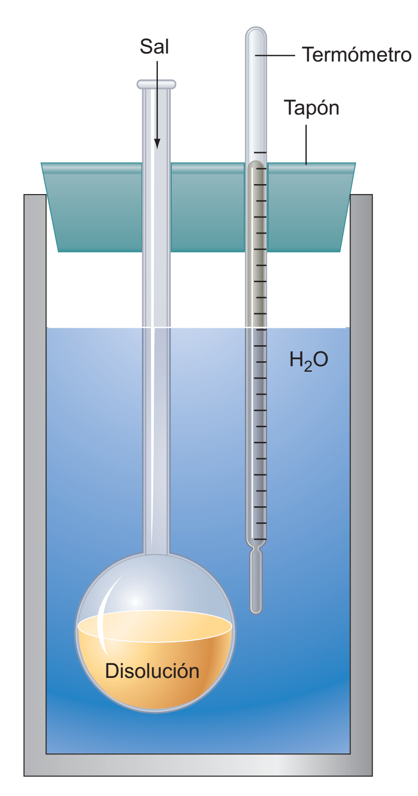


FIGURA 4.4
Diagrama esquemático de un calorímetro a presión constante, adecuado para medir la entalpía de disolución de una sal.

Nótese que en este caso el agua del vaso de reacción que lo rodea es parte de la mezcla de reacción. Como $\Delta(PV)$ es despreciable para la disolución de una sal en un disolvente, $\Delta U_{disolución} = \Delta H_{disolución}$. Se debe agitar la disolución para asegurar que se alcanza el equilibrio antes de medir ΔT.

PROBLEMA EJEMPLO 4.4

La entalpía de disolución para la reacción

$$Na_2SO_4(s) + H_2O(l) \rightarrow 2Na^+(aq) + SO_4^{\ 2-}(aq)$$

se determina en un **calorímetro a presión constante**. La constante del calorímetro que se determinó fue 342.5 J K^{-1}. Cuando se disuelven 1.423 g de Na_2SO_4 en 100.34 g de $H_2O(l)$, ΔT = 0.037 K. Calcule ΔH_m para el Na_2SO_4 a partir de estos datos. Compare los resultados obtenidos con los calculados usando las entalpías de formación estándar de la Tabla 4.1 (Apendice B, Tablas de datos) y la Tabla 10.1 del Capítulo 10.

Solución

$$\Delta H^{\circ}_{disolución,\, m} = -\frac{M_s}{m_s}\left(\frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} C_{H_2O,\, m}\Delta T + C_{calorímetro}\Delta T\right)$$

$$= -\frac{142.04 \text{ g mol}^{-1}}{1.423 \text{ g}} \times \left(\begin{array}{l}\dfrac{100.34 \text{ g}}{18.02 \text{ g mol}^{-1}} \times 75.3 \text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1} \times 0.037 \text{ K} \\ + \, 342.5 \text{ J K}^{-1} \times 0.037 \text{ K}\end{array}\right)$$

$$= -2.8 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

A continuación calculamos $\Delta H^{\circ}_{disolución}$ usando las tablas de datos.

$$\Delta H^{\circ}_{disolución} = 2\Delta H^{\circ}_f(\text{Na}^+, aq) + \Delta H^{\circ}_f(\text{SO}_4^{2-}, aq) - \Delta H^{\circ}_f(\text{Na}_2\text{SO}_4, s)$$
$$= 2 \times (-240.1 \text{ kJ mol}^{-1}) - 909.3 \text{ kJ mol}^{-1} + 1387.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$= -2.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

El acuerdo entre los resultados calculados y los experimentales es satisfactorio.

4.6 Calorimetría de barrido diferencial

Los calorímetros de volumen constante y presión constante descritos en la Sección precedente son adecuados para medir muestras individuales. Supongamos que es necesario determinar la **entalpía de fusión** de una docena de materiales sólidos relacionados, y que disponemos de una pequeña cantidad de cada uno de ellos. Como los experimentos se llevan a cabo individualmente, los calorímetros a presión constante o volumen constante no son adecuados para una determinación rápida de las propiedades termodinámicas de una serie de materiales. La técnica elegida para estas medidas es la **calorimetría de barrido diferencial**. En la Figura 4.5 se muestra esquemáticamente el aparato experimental para tales medidas. La palabra *diferencial* aparece en el nombre de la técnica debido a que la lectura del calor se mide relativa a la del material de referencia y *barrido* se refiere al hecho de que la temperatura de la muestra varía linealmente con el tiempo.

La temperatura del cilindro cerrado se incrementa linealmente con el tiempo, usando una alimentación adicional. El calor fluye del recinto cerrado a través del disco a la muestra, debido al gradiente de temperatura generado por el calentador. Como todas las muestras y la referencia equidistan del recinto cerrado, el calor que fluye a cada muestra es el mismo. El material de referencia se elige de forma que su punto de fusión no se encuentre en el intervalo del de las muestras.

La diferencia de temperatura medida entre una muestra y la referencia, ΔT, es proporcional a la diferencia en la velocidad de toma del calor por la muestra y la referencia:

$$\Delta T = \alpha \frac{đq_P}{dt} = \alpha\left(\frac{dq_{referencia}}{dt} - \frac{dq_{muestra}}{dt}\right) \quad (4.31)$$

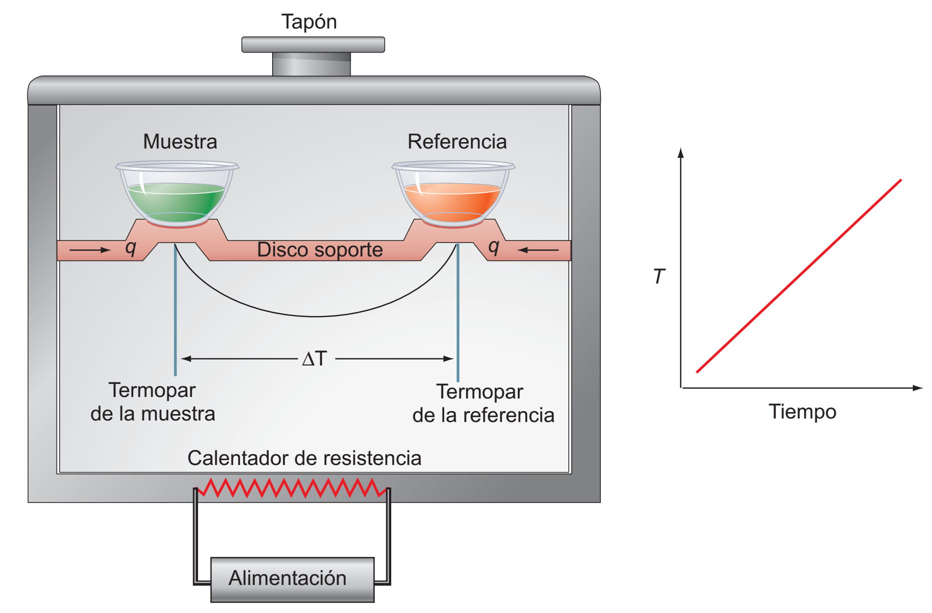


FIGURA 4.5
Un calorímetro de barrido diferencial consiste en un recinto grande y un tapón que se calientan a la temperatura T, usando una resistencia. Un disco soporte, con buen contacto térmico con el recinto soporta múltiples muestras y el material de referencia. La temperatura de cada una de las muestras se mide con un termopar.

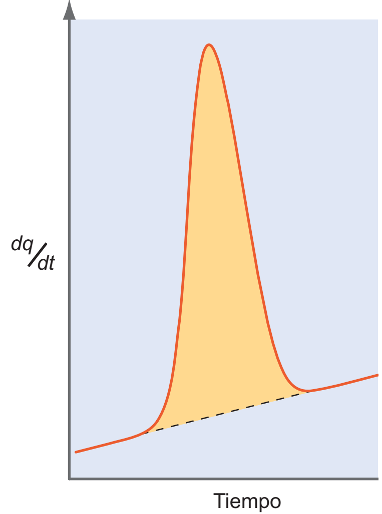


FIGURA 4.6
A temperaturas diferentes de la de fusión, la velocidad con la que toman el calor la muestra y la referencia son casi idénticas. Sin embargo, al tiempo correspondiente a $T = T_{fusión}$, la velocidad de toma del calor por la muestra difiere significativamente de la de referencia. El retardo cinético debido a las velocidades finitas de conducción del calor ensancha la forma de la transición de fusión en un intervalo finito.

donde α es una constante del calorímetro que se determina experimentalmente. En el intervalo de temperatura en el que no hay cambio de fase, $\Delta T \sim 0$. Sin embargo, conforme una muestra funde, toma más calor que la referencia y su temperatura permanece constante mientras que la de referencia aumenta. La diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia en función del tiempo tiene la forma que se muestra en la Figura 4.6. Como se conoce la relación entre el tiempo y la temperatura, la escala de tiempo puede convertirse a una escala de temperatura. Dado que la muestra tiene un punto de fusión bien conocido, ¿por qué es ancho el pico de la Figura 4.6? El sistema experimenta un retardo cinético debido a que el flujo de calor a través del disco no es instantáneo. Por tanto, la función determinada experimentalmente $đq_P/dt$ tiene una anchura finita y la forma de una curva gausiana. Como el eje vertical es $đq_P/dt$ y el eje horizontal es el tiempo, la integral del área bajo la curva es

$$\int \left(\frac{đq_P}{dt} \right) dt = q_P = \Delta H \tag{4.32}$$

Por tanto, se puede averiguar $\Delta H_{fusión}$ determinando el área bajo la curva que representa los datos de salida.

La ventaja significativa de la calorimetría de barrido diferencial sobre la calorimetría a presión constante o a volumen constante es la posibilidad de trabajar con pequeñas cantidades de muestra. Como se ve en la Figura 4.5, el aparato que se muestra está limitado para trabajar con sólidos y líquidos en los que se da un cambio de fase. Por ejemplo, la técnica se ha empleado para determinar el intervalo de temperatura en el que las proteínas sufren cambios conformacionales asociados a la desnaturalización.

Vocabulario

bomba calorimétrica
calorímetría de barrido diferencial
calorímetro a presión constante
endotérmico
energía de enlace
entalpía de enlace
entalpía de formación
entalpía de fusión
entalpía de reacción
exotérmica
estado estándar
ley de Hess

Cuestiones sobre los conceptos

C4.1 ¿Bajo qué condiciones son idénticas ΔH y ΔU para una reacción que implica a gases, líquidos o sólidos?

C4.2 Si están disponibles los ΔH_f° para los compuestos químicos implicados en una reacción a una temperatura dada, ¿cómo se puede calcular la entalpía de reacción a otra temperatura?

C4.3 ¿Cambia la entalpía de formación de los compuestos que contienen un cierto elemento si la entalpía de formación del elemento en las condiciones de estado estándar es igual a 100 kJ mol^{-1} en lugar de ser cero? Si cambia, ¿cuánto cambiará para el compuesto A_nB_m si la entalpía de formación del elemento A es igual a 100 kJ mol^{-1}?

C4.4 ¿Es igual la entalpía para la ruptura del primer enlace C–H del metano a la entalpía promedio de enlace C–H de esta molécula? Explique la respuesta.

C4.5 ¿Por qué es válido sumar las entalpías de cualquier secuencia de reacciones para obtener la entalpía de la reacción que es la suma de las reacciones individuales?

C4.6 Los reactantes de la reacción $2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$ están inicialmente a 298 K. ¿Por qué la entalpía de reacción es la misma que si la reacción se (a) mantiene constante a 298 K o (b) si la temperatura de reacción no se controla y el flujo de calor al medio se mide solamente después de que la temperatura de los productos vuelve a ser 298 K?

C4.7 Para calcular $\Delta H^\circ_{reacción}$ a 285.15 K, sólo se necesitan los ΔH_f° de los compuestos que toman parte en la reacción, listados en las Tablas 4.1 y 4.2 (Apendice B, Tablas de datos). ¿Es esto cierto también si se quiere calcular $\Delta H^\circ_{reacción}$ a 500 K?

C4.8 ¿Cuál es la ventaja de tener otro baño de agua externo en una bomba calorimétrica (*Véase* Figura 4.3), especialmente si su temperatura es igual a la del baño interno?

C4.9 ¿Cuál es la ventaja de un calorímetro de barrido diferencial sobre una bomba calorimétrica para determinar la entalpía de fusión de una serie de muestras?

C4.10 Queremos medir el calor de disolución del NaCl en agua. ¿Elegiríamos que la técnica calorimétrica fuera a presión constante o a volumen constante? ¿Por qué?

Problemas

P4.1 Calcule $\Delta H^\circ_{reacción}$ y $\Delta U^\circ_{reacción}$ a 298.15 K para las siguientes reacciones:

a. $4NH_3(g) + 6NO(g) \rightarrow 5N_2(g) + 6H_2O(g)$

b. $2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$

c. $TiCl_4(l) + 2H_2O(l) \rightarrow TiO_2(s) + 4HCl(g)$

d. $2NaOH(aq) + H_2SO_4(aq) \rightarrow Na_2SO_4(aq) + 2H_2O(l)$
Suponga la disociación completa del NaOH, H_2SO_4, y Na_2SO_4

e. $CH_4(g) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + 3H_2(g)$

f. $CH_3OH(g) + CO(g) \rightarrow CH_3COOH(l)$

P4.2 Calcule $\Delta H^\circ_{reacción}$ y $\Delta U^\circ_{reacción}$ para la oxidación del benceno. Calcule también

$$\frac{\Delta H^\circ_{reacción} - \Delta U^\circ_{reacción}}{\Delta H^\circ_{reacción}}$$

P4.3 Use los valores tabulados de la entalpía de combustión del benceno y las entalpías de formación del $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$ para determinar ΔH_f° para el benceno.

P4.4 Calcule ΔH_f° para el $N_2(g)$ a 650 K usando la dependencia con la temperatura de las capacidades caloríficas de las tablas. ¿Cuán grande es el error relativo si la capacidad calorífica molar se supone que es constante e igual a su valor a 298.15 K en el intervalo de temperatura?

P4.5 Se dan varias reacciones y sus entalpías de reacción estándar a 25°C:

	$\Delta H^\circ_{reacción}$ (kJ mol^{-1})
$CaC_2(s) + 2H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(s) + C_2H_2(g)$	-127.9
$Ca(s) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow CaO(s)$	-635.1
$CaO(s) + H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(s)$	-65.2

Las entalpías estandar de combustión del grafito y del $C_2H_2(g)$ son -393.51 y -1299.58 kJ mol^{-1}, respectivamente. Calcule la entalpía estándar de formación del $CaC_2(s)$ a 25°C.

P4.6 A partir de los siguientes datos a 25°C, calcular la entalpía de formación de FeO(s) y $Fe_2O_3(s)$:

	$\Delta H^\circ_{reacción}$ (kJ mol^{-1})
$Fe_2O_3(s) + 3C(grafito) \rightarrow 2Fe(s) + 3CO(g)$	492.6
$FeO(s) + C(grafito) \rightarrow Fe(s) + CO(g)$	155.8
$C(grafito) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$	-393.51
$CO(g) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$	-282.98

P4.7 Calcule ΔH_f° para NO(g) a 840 K suponiendo que las capacidades caloríficas de reactantes y productos son constantes e iguales a su valor a 298.15 K en el intervalo de temperaturas

P4.8 Calcular $\Delta H^\circ_{reacción}$ a 650 K para la reacción $4NH_3(g) + 6NO(g) \rightarrow 5N_2(g) + 6H_2O(g)$ usando la dependencia con la temperatura de las capacidades caloríficas de las tablas de datos.

P4.9 A partir de los siguientes datos a 298.15 K así como los de la Tabla 4.1 (Apéndice B, Tablas de datos), calcular la entalpía estándar de formación del $H_2S(g)$ y del $FeS_2(s)$:

	$\Delta H^\circ_{reacción}$ (kJ mol^{-1})
$Fe(s) + 2H_2S(g) \rightarrow FeS_2(s) + 2H_2(g)$	-137.0
$H_2S(g) + 3/2\ O_2(g) \rightarrow H_2O(l) + SO_2(g)$	-562.0

P4.10 Calcule la entalpía de enlace promedio del C-H en el metano usando las Tablas de datos. Calcule el porcentaje de error al igualar la energía de enlace del C–H de la Tabla 4.1 con la entalpía de enlace.

P4.11 Use las energías de enlace medias de la Tabla 4.3 para estimar ΔU de la reacción $C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$. Calcule también $\Delta U^\circ_{reacción}$ a partir de los valores tabulados de ΔH°_f para reactantes y productos (Apéndice B, Tablas de datos). Calcule el porcentaje de error al estimar $\Delta U^\circ_{reacción}$ a partir de las energías de enlace medias para esta reacción.

P4.12 Calcule la entalpía estándar de formación del $FeS_2(s)$ a 300°C a partir de los siguientes datos a 25°C. Suponga que las capacidades caloríficas son independientes de la temperatura.

Sustancia	Fe(*s*)	$FeS_2(s)$	$Fe_2O_3(s)$	S(rómbico)	$SO_2(g)$
ΔH°_f (kJ mol^{-1})			-824.2		-296.81
$C_{P,m}/R$	3.02	7.48		2.72	

Se da también la reacción $2FeS_2(s) + 11/2O_2(g) \rightarrow Fe_2O_3(s) + 4\ SO_2(g)$, $\Delta H^\circ_{reacción} = -1655$ kJ mol^{-1}.

P4.13 A 1000 K, $\Delta H^\circ_{reacción} = -123.77$ kJ mol^{-1} para la reacción $N_2(g) +1\ 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$, con $C_{P,m} = 3.502R$, $3.466R$, y $4.217R$ para $N_2(g)$, $H_2(g)$, y $NH_3(g)$, respectivamente. Calcular ΔH°_f de $NH_3(g)$ a 300 K a partir de esta información. Suponer que las capacidades caloríficas son independientes de la temperatura.

P4.14 A 298 K, $\Delta H^\circ_{reacción} = 131.28$ kJ mol^{-1} para la reacción C(*grafito*) + $H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$, con $C_{P,m} = 8.53$, 33.58, 29.12, y 28.82 J K^{-1} mol^{-1} para el grafito, $H_2O(g)$, $CO(g)$, y $H_2(g)$, respectivamente. Calcule $\Delta H^\circ_{reacción}$ a 125°C a partir de esta información. Suponga que las capacidades caloríficas son independientes de la temperatura.

P4.15 A partir de los siguientes datos, calcule $\Delta H^\circ_{reacción,391.4K}$ para la reacción $CH_3COOH(g) + 2O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) + 2CO_2(g)$:

	$\Delta H^\circ_{reacción}$ (kJ mol^{-1})
$CH_3COOH(l) + 2O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l) + 2CO_2(g)$	–871.5
$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$	40.656
$CH_3COOH(l) \rightarrow CH_3COOH(g)$	24.4

Los valores de $\Delta H^\circ_{reacción}$ para las dos primeras reacciones a 298.15 K, y para la tercera reacción a 391.4 K son:

Sustancia	$CH_3COOH(l)$	$O_2(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(l)$	$H_2O(g)$
$C_{P,m}/R$	14.9	3.53	4.46	9.055	4.038

P4.16 Considere la reacción $TiO_2(s)$ + 2 C(*grafito*) + 2 $Cl_2(g) \rightarrow$ 2 $CO(g) + TiCl_4(l)$ para el que $\Delta H^\circ_{reacción,298K}$ = 280 kJ mol^{-1}. Dados los siguientes datos a 25°C, (a) calcule $\Delta H^\circ_{reacción}$ a 135.8°C, el punto de ebullición del $TiCl_4$, y (b) calcular ΔH°_f para el $TiCl_4$ (*l*) a 25°C:

Sustancia	$TiO_2(s)$	$Cl_2(g)$	C(*grafito*)	$CO(g)$	$TiCl_4(l)$
ΔH°_f (kJ mol^{-1})	-945			-110.5	
$C_{P,m}$ (J K^{-1} mol^{-1})	55.06	33.91	8.53	29.12	145.2

Suponga que las capacidades caloríficas son independientes de la temperatura

P4.17 Use los datos siguientes a 25°C para contestar:

	$\Delta H^\circ_{reacción}$ (kJ mol^{-1})
$1/2\ H_2(g) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow OH(g)$	38.95
$H_2(g) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$	–241.814
$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$	435.994
$O_2(g) \rightarrow 2O(g)$	498.34

Calcule $\Delta H^\circ_{reacción}$ para las reacciones siguientes

a. $OH(g) \rightarrow H(g) + O(g)$

b. $H_2O(g) \rightarrow 2H(g) + O(g)$

c. $H_2O(g) \rightarrow H(g) + OH(g)$

Suponiendo un comportamiento de gas ideal, calcule $\Delta H^\circ_{reacción}$ y $\Delta U^\circ_{reacción}$ para las tres reacciones.

P4.18 Dados los datos de la Tabla 4.1 (Apéndice B, Tablas de datos) y la siguiente información, calcule las entalpías y energía para los enlaces simples Si-F, Si-Cl, C-F, N-F, O-F, H-F:

Sustancia	$SiF_4(g)$	$SiCl_4(g)$	$CF_4(g)$	$NF_3(g)$	$OF_2(g)$	$HF(g)$
ΔH°_f(kJ mol^{-1})	-1614.9	-657.0	-925	-125	-22	-271

P4.19 Dados los datos de la Tabla 4.1 y las Tablas de datos, calcule la energía y entalpía de enlace correspondientes a:

a. El enlace C-H en el CH_4

b. El enlace simple C-C en el C_2H_6

c. El doble enlace C=C en C_2H_4

Use el resultado de la parte a para resolver las partes b y c.

P4.20 Una muestra de K(*s*) de masa 2.140 g sufre combustión en un calorímetro a volumen constante. La constante del calorímetro es 1849 J K^{-1}, y el aumento de temperatura medida en el baño de agua interno conteniendo 1450 g de agua es 2.62 K. Calcule ΔU°_f y ΔH°_f para K_2O.

P4.21 1.35 g de ácido benzoico reaccionan con oxígeno en un calorímetro a volumen constante para formar H_2O (*l*) y CO_2 (*g*). La masa del agua en el baño interno es 1.240×10^3 g. la temperatura del calorímetro y su contenido aumenta 3.45 K como resultado de esta reacción. Calcule la constante del calorímetro.

P4.22 Una muestra de $Na_2SO_4(s)$ se disuelve en 225 g de agua a 298 K tal que la disolución es 0.200 molar en Na_2SO_4. Se observa un aumento de temperatura de 0.101°C . La constante del calorímetro es 330 J K^{-1}. Calcule la entalpía de disolución del Na_2SO_4 en agua a esta concentración. Compare el resultado con el calculado usando los datos de la Tabla 4.1 (Apéndice B, Tablas de datos).

CAPÍTULO 5

Entropía y segunda y tercera leyes de la Termodinámica

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

Los procesos del mundo real tienen una dirección natural de cambio. El calor fluye desde los cuerpos calientes a los fríos, y los gases se mezclan en lugar de mantenerse separados. La entropía, designada por S, es la función de estado que predice la dirección natural, o cambio espontáneo y la entropía aumenta en un cambio espontáneo de un sistema aislado. En un cambio espontáneo de un sistema que interactúa con su entorno, aumenta la suma de la entropía del sistema y la del medio que lo rodea. En este capítulo, introducimos la entropía, deducimos las condiciones de espontaneidad y mostramos cómo varía S con las variables macroscópicas P, V y T. ■

5.1 El Universo tiene una dirección natural de cambio

Hasta este momento, hemos discutido q y w, así como U y H. La primera ley de la Termodinámica establece que en cualquier proceso la energía total del universo permanece constante. Pese a que la primera ley requiere que un proceso termodinámico conserve la energía, no predice cuál de los varios posibles procesos tendrá lugar. Consideremos los dos ejemplos siguientes. Una varilla de metal inicialmente a una temperatura uniforme tibia, en principio, sufre una transformación espontánea en la que uno de los extremos llega a estar caliente y el otro llega a estar frío, sin entrar en conflicto con la primera ley, en tanto en cuanto la energía total de la varilla permanece constante. Sin embargo, la experiencia demuestra que esto no ocurre. Similarmente, un gas ideal que está distribuido uniformemente en un contenedor adiabático rígido podría sufrir una transformación espontánea tal que todo el gas se moviera a una de las mitades del contenedor, dejando vacía la otra mitad. Debido a que en un gas ideal, $(\partial U/\partial V)_T = 0$, la energía de los estados inicial y final es la misma. Ninguna de estas transformaciones viola la primera ley de la Termodinámica y sin embargo ninguna ocurre jamás.

La experiencia nos dice que hay una dirección natural de cambio en estos dos procesos. Una varilla de metal con un gradiente de temperatura siempre alcanza una temperatura uniforme en algún momento después de haber sido aislada de la fuente de calor. Un gas confinado en una de las mitades de un contenedor existiendo vacío en la otra mitad, se distribuye uniformemente a través del contenedor si se abre la válvula que separa las dos partes. Las transformaciones descritas en el parágrafo anterior son **transformaciones no naturales**. Se usa la denominación *no natural* para indicar el tiempo de muchas vidas humanas, es decir que esas transformaciones no ocurren en la práctica. En contraste, los procesos inversos, en el que desaparece el gradiente de temperatura a lo largo de la varilla y el gas se distribuye uniformemente en el contenedor, son **transformaciones naturales**, también llamadas pro-

cesos espontáneos. Un proceso espontáneo es aquel que si se repite de nuevo una y otra vez da lugar a la misma respuesta.

Nuestra experiencia es suficiente para predecir la dirección del cambio espontáneo en los dos ejemplos citados, ¿pero se puede predecir la dirección del cambio espontáneo en casos menos obvios? En este capítulo demostramos que hay una función termodinámica llamada entropía que permite predecir la dirección del cambio espontáneo de un sistema en un estado inicial dado. Suponga que un vaso de reacción contiene un número dado de moles de N_2, H_2 y NH_3 a 600 K y a una presión total de 280 bar. Se introduce un catalizador de hierro que permite que la mezcla de gases se equilibre de acuerdo con $1/2N_2 + 3/2\,H_2 \rightleftarrows NH_3$. ¿Cuál es la dirección de cambio espontáneo y cuáles son las presiones parciales de los tres gases en el equilibrio? La respuesta a esta pregunta se obtiene calculando el cambio de entropía en el sistema y en el medio que lo rodea.

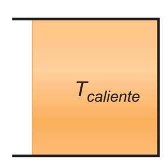
La mayor parte de los estudiantes se sienten inicialmente incómodos cuando trabajan con la entropía, y hay buenas razones para ello. La entropía no se obtiene de la experiencia directa como la energía, trabajo o calor. En este momento, es más importante aprender cómo calcular los cambios de entropía que "comprender" qué es la entropía. Con sentido práctico, comprender un concepto es equivalente a disponer de habilidad para trabajar con él. Todos sabemos trabajar con la gravedad y podemos predecir la dirección en que una masa se moverá si se libera de sus ligaduras. Podemos calcular el empuje que debe desarrollar un cohete para escapar del campo gravitacional de la Tierra. Sin embargo, ¿cuántos de nosotros diríamos algo significativo si nos preguntaran por el origen de la gravedad? ¿Por qué dos masas se atraen entre sí con una dependencia cuadrática inversa de la distancia? El hecho de que estas cuestiones no tengan respuesta fácil no impide que vivamos confortablemente con la gravedad. De igual modo, si alcanzamos confianza y somos hábiles en el cálculo de los cambios de entropía de procesos, hemos dado el primer paso para "comprender" la entropía.

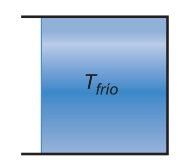
En el Capítulo 33 presentaremos una explicación profunda de la entropía, sobre la base de un modelo microscópico de la materia. Históricamente, la importancia de la entropía como función de estado que podía predecir la dirección de las transformaciones naturales fue descubierta por Carnot en su análisis de las máquinas de vapor en 1824, casi 50 años antes de que la entropía fuera comprendida a nivel microscópico por Boltzmann. Aunque el pensamiento termodinámico no precisa una base microscópica, discutimos ahora brevemente las bases microscópicas de la entropía para hacer menos misterioso el resto de este Capítulo.

A nivel microscópico, la materia consta de átomos o moléculas que tienen grados de libertad energética (es decir, translacional, rotacional, vibracional y electrónica), cada uno de los cuales está asociado a niveles de energía discretos que se pueden calcular usando la mecánica cuántica. La mecánica cuántica caracteriza una molécula por un estado asociado a unos números cuánticos y una energía molecular. La entropía sirve como una medida del número de estados cuánticos accesibles a un sistema macroscópico con una energía dada. Cuantitativamente, $S = k \ln W$, donde W proporciona una medida del número de estados accesibles al sistema y $k = R/N_A$. Como demostraremos más tarde en este Capítulo, la entropía de un sistema aislado se maximiza en el equilibrio. Por tanto, la aproximación al equilibrio se puede interpretar como un proceso en el que el sistema alcanza la distribución de energía en la que las moléculas tienen un valor máximo de W y, en correspondencia, un valor máximo de S.

5.2 Máquinas térmicas y la segunda ley de la Termodinámica

El desarrollo de la entropía que hacemos aquí sigue la ruta histórica que se siguió la primera vez que se introdujo esta función de estado. El concepto de entropía deducido según lo hicieron los científicos del siglo XIX intentaba maximizar el trabajo que efectúan las máquinas. En las máquinas de vapor el calor producido al quemar la madera o el carbón se convierte parcialmente en trabajo efectuado sobre el medio por la máquina (el sistema). Un motor de automóvil opera en un proceso cíclico de admisión de combustible, compresión, ignición, expansión y expulsión que ocurre varios miles de veces por minuto y se usa para producir tra-





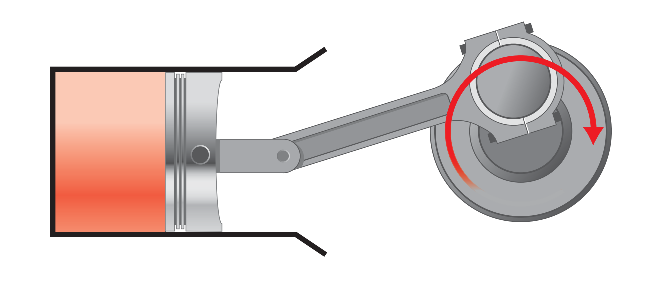


FIGURA 5.1
Una descripción esquemática de una máquina térmica. Los cambios de temperatura de la sustancia que trabaja poniendo en contacto el cilindro con el reservorio caliente o frío genera un movimiento lineal que se convierte mecánicamente en movimiento rotatorio que se usa para efectuar trabajo.

bajo sobre el medio. El trabajo producido por tales máquinas es el resultado del calor liberado en un proceso de combustión y se denominan **máquinas térmicas.** En la Figura 5.1 se describe una máquina térmica. Una sustancia de trabajo, que es el sistema (en este caso un gas ideal), está confinada en un conjunto de pistón y cilindro con paredes diatérmicas. Este conjunto se puede poner en contacto con un reservorio caliente a $T_{caliente}$ o un reservorio frío a $T_{frío}$. La expansión o contracción del gas causado por los cambios de su temperatura empujan el pistón hacia dentro y hacia fuera del cilindro. Este movimiento lineal se convierte en movimiento circular usando una excéntrica, y el movimiento rotatorio se usa para efectuar trabajo sobre el medio.

La eficiencia de una máquina térmica es de particular interés. La experiencia demuestra que el trabajo se puede convertir en calor con una eficiencia del 100%. Consideremos un ejemplo de calorimetría discutido en el Capítulo 4. El trabajo eléctrico puede hacerse sobre resistencia de un calentador sumergido en un baño de agua. Las observaciones revelan que la energía interna del calentador no aumenta significativamente en este proceso y que la temperatura del baño de agua aumenta. Se puede concluir que todo el trabajo eléctrico efectuado sobre el calentador se ha convertido en calor, originando un aumento de la temperatura del agua. ¿Cuál es la eficiencia teórica máxima del proceso inverso, la conversión de calor en trabajo? Como mostraremos después, es menor del 100%, lo que limita la eficiencia de un motor de automóvil. *Hay una asimetría natural entre convertir el trabajo en calor y convertir el calor en trabajo. La Termodinámica proporciona una explicación de esta asimetría.*

Como discutimos en la Sección 2.7, el trabajo máximo producido en una expansión isotérmica se da cuando el proceso es reversible. Por esta razón, se calcula la eficiencia de un motor de calor reversible, aun sabiendo que cualquier motor real opera irreversiblemente, ya que la eficiencia de un motor reversible es un límite superior a la eficiencia de un motor real. El propósito de este motor es convertir calor en trabajo explotando la tendencia espontánea del calor a fluir desde el reservorio caliente al frío. Este motor opera en un ciclo de expansiones y compresiones reversibles de un gas ideal en un conjunto pistón cilindro y efectúa trabajo sobre el medio.

En la Figura 5.2 se muestra este ciclo reversible en un diagrama *P–V*. Las etapas de expansión y compresión se diseñan de forma que el motor vuelve a su estado inicial después de cuatro etapas. Recordemos que el área del ciclo es igual al trabajo efectuado por el motor. Empezando en el punto *a*, el primer segmento es una expansión isotérmica reversible en la que el gas absorbe calor del reservorio a $T_{caliente}$, y también trabaja sobre el medio. En el segundo segmento, el gas se expande, esta vez adiabáticamente. En esta etapa también se efectúa trabajo sobre el medio. Al final del segundo segmento, el gas se ha enfriado hasta la temperatura $T_{fría}$. El tercer segmento es una compresión isotérmica en la que el medio efectúa trabajo sobre el sistema y el calor es absorbido por el reservorio frío. En el segmento final, el gas se comprime hasta su volumen inicial, esta vez adiabáticamente. En este segmento se efectúa trabajo sobre el sistema y la temperatura aumenta hasta su valor inicial, $T_{caliente}$. En resumen, en el primer segmento el motor toma calor a $T_{caliente}$, y lo libera al medio en el tercer segmento a $T_{fría}$. Se efectúa trabajo sobre el medio en los dos primeros segmentos y sobre el sistema en los dos últimos. Un motor sólo es útil si efectúa trabajo neto sobre el medio, esto es, si la magnitud del trabajo efectuado en las dos primeras etapas es mayor que la magnitud del trabajo efectuado en las dos últimas. La eficiencia del motor se puede calcular comparando el trabajo neto y el calor tomado del reservorio caliente por el motor.

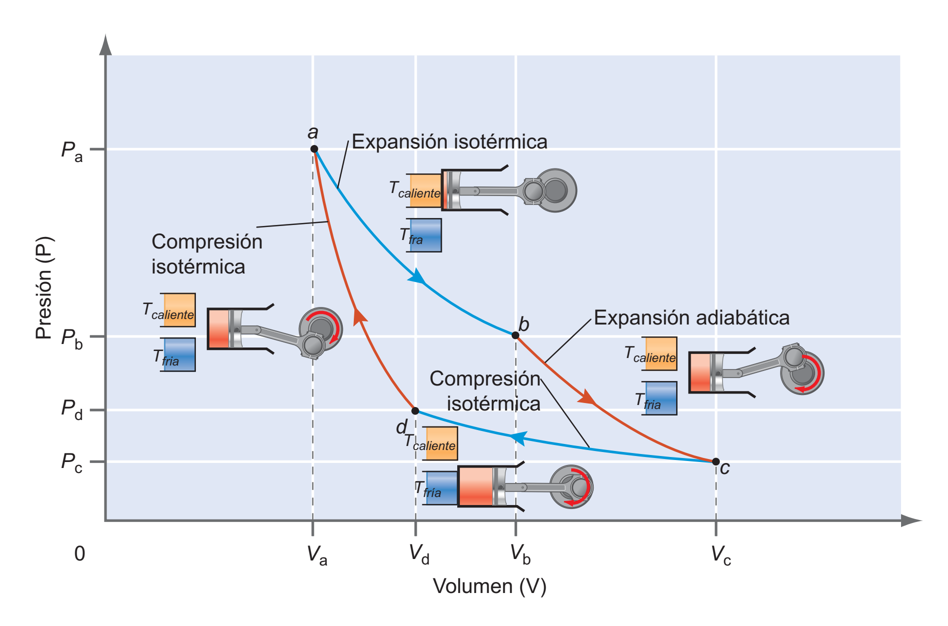


FIGURA 5.2
Diagrama de un ciclo de Carnot reversible para de una sustancia que se comporta como un gas ideal. El ciclo consta de dos segmentos adiabáticos y dos isotérmicos. Las flechas indican la dirección en la que se recorre el ciclo. Las figuras muestran el volumen de gas y el acoplamiento a los reservorios al comienzo de cada segmento del ciclo. El color del contenido del cilindro indica la presencia del gas y no su temperatura. El volumen del cilindro mostrado corresponde al del comienzo del segmento respectivo.

Antes de llevar a cabo este cálculo, discutiremos con más detalle la racionalidad del diseño de este ciclo reversible. Para impedir la pérdida de calor al medio a temperaturas entre $T_{caliente}$ y $T_{fría}$, usaremos los segmentos adiabáticos 2 ($b \rightarrow c$) y 4 ($d \rightarrow a$) para mover el gas entre esas temperaturas. Para absorber calor sólo a $T_{caliente}$ y liberar calor sólo a $T_{fría}$, los segmentos 1 ($a \rightarrow b$) y 3 ($c \rightarrow d$) deben ser isotérmicos. La razón de utilizar alternativamente segmentos isotérmicos y adiabáticos es que dos isotermos para diferentes temperaturas no se intersectan y tampoco lo hacen dos adiabáticos que partan de diferentes temperaturas. Por tanto, es imposible crear un ciclo cerrado de área no nula en un diagrama indicador usando exclusivamente segmentos isotérmicos o adiabáticos. Sin embargo se puede efectuar trabajo neto usando alternativamente segmentos adiabáticos e isotérmicos. El ciclo reversible descrito en la Figura 5.2 se llama ciclo de Carnot, en honor del ingeniero francés que estudió por vez primera tales ciclos.

La eficiencia del ciclo de Carnot se puede determinar calculando q, w y ΔU para cada segmento del ciclo, suponiendo que la sustancia que efectúa el trabajo es un gas ideal. Los resultados se muestran de forma cualitativa en la Tabla 5.1. Se indican los signos apropiados para q y w. Si $\Delta V > 0$, $w < 0$ para el segmento y la correspondiente entrada para el trabajo tiene signo negativo. Para los segmentos isotérmicos, q y w tienen signos opuesto debido a que según la primera ley $\Delta U = 0$ para un proceso isotérmico que implica a un gas ideal. En la Tabla 5.1, se ve que

$$w_{ciclo} = w_{cd} + w_{da} + w_{ab} + w_{bc} \quad \text{y} \quad q_{ciclo} = q_{ab} + q_{cd} \tag{5.1}$$

Cómo $\Delta U_{ciclo} = 0$,

$$w_{ciclo} = -(q_{cd} + q_{ab}) \tag{5.2}$$

Comparando las áreas bajo los dos segmentos de expansión con la de los de compresión en el diagrama indicador de la Figura 5.2, se puede ver que el trabajo total del

TABLA 5.1

Calor, trabajo y ΔU para un ciclo de Carnot reversible

Segmento	Estado inicial	Estado final	q	w	ΔU
$a \rightarrow b$	$P_a, V_a, T_{caliente}$	$P_b, V_b, T_{caliente}$	q_{ab} (+)	w_{ab} (-)	$\Delta U_{ab} = 0$
$b \rightarrow c$	$P_b, V_b, T_{caliente}$	P_c, V_c, T_{fria}	0	w_{bc} (-)	$\Delta U_{bc} = w_{bc}$(-)
$c \rightarrow d$	P_c, V_c, T_{fria}	P_d, V_d, T_{fria}	q_{cd} (-)	w_{cd} (+)	$\Delta U_{cd} = 0$
$d \rightarrow a$	P_d, V_d, T_{fria}	$P_a, V_a, T_{caliente}$	0	w_{da} (+)	$\Delta U_{da} = w_{da}$(+)
Ciclo	$P_a, V_a, T_{caliente}$	$P_a, V_a, T_{caliente}$	$q_{ab} + q_{cd}$ (+)	$w_{ab} + w_{bc} + w_{cd} + w_{da}$ (-)	$\Delta U_{cycle} = 0$



5.1 El ciclo de Carnot reversible

sistema es negativo, significando que se efectúa sobre el medio en cada ciclo. Usando este resultado, llegamos a una conclusión importante que relaciona el flujo de calor de los dos segmentos isotérmicos:

$$w_{ciclo} < 0, \text{ así que } |q_{ab}| > |q_{cd}| \quad (5.3)$$

En esta máquina, se extrae más calor del reservorio caliente que el que se deposita en el reservorio frío. Es útil hacer un modelo de este motor de calor que indique la magnitud relativa y la dirección del flujo de calor y trabajo, tal como se muestra en la Figura 5.3a. La figura deja claro que no todo el calor que se extrae del reservorio de temperatura alta se convierte en trabajo efectuado por el sistema (el disco verde) sobre el medio.

La eficiencia, ε, de la máquina de Carnot reversible, se define como la relación entre el trabajo de salida y el calor extraído del reservorio caliente. Usando la Tabla 5.1,

$$\varepsilon = \frac{q_{ab} + q_{cd}}{q_{ab}} = 1 - \frac{|q_{cd}|}{|q_{ab}|} < 1 \quad \text{ya que} \quad |q_{ab}| > |q_{cd}|,\ q_{ab} > 0, \ \text{y} \ \ q_{cd} < 0 \quad (5.4)$$

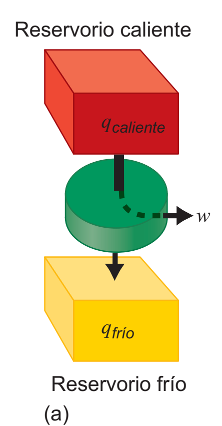
La Ecuación (5.4) muestra que la eficiencia de una máquina térmica operando en un ciclo de Carnot reversible es siempre menor que uno. Equivalentemente, no todo el calor extraído de un reservorio caliente se puede convertir en trabajo.

Estas consideraciones sobre la eficiencia de los máquina térmica provienen de la formulación de Kelvin–Planck de la **segunda ley de la Termodinámica**:

> Es imposible que un sistema sufra un proceso cíclico cuyo único efecto sea el flujo de calor hacia el sistema procedente de un reservorio caliente y que el sistema rinda una cantidad equivalente de trabajo sobre el medio.

Un enunciado alternativo, pero equivalente, de la segunda ley debido a Clausius es:

> Para un sistema que sufre un proceso cíclico, es imposible que el único efecto sea el flujo de calor hacia el sistema desde un reservorio frío y el flujo de una cantidad equivalente de calor fuera del sistema, hacia un reservorio caliente.



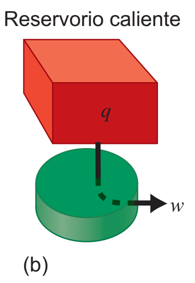


FIGURA 5.3
(a) Un modelo esquemático de motor de calor operando en un ciclo de calor reversible. (b) La segunda ley de la Termodinámica afirma que es imposible construir un motor de calor que opere usando un único reservorio caliente y convierta el calor extraído del reservorio en trabajo con una eficiencia del 100%. El disco verde representa el motor de calor.

La segunda ley afirma que no se puede construir el motor de calor descrito en la Figura 5.3b. La segunda ley ha sido puesta a prueba muchas veces por inventores que han reclamado el descubrimiento de un motor que tiene una eficiencia del 100%. Nunca se han validado tales peticiones. Para comprobar la afirmación efectuada en este enunciado de la segunda ley, imaginemos que se ha inventado tal motor. Lo montamos en un barco en Cartagena e iniciamos una jornada por el Mediterráneo. El calor se extrae del mar, que es un reservorio de calor único, y se convierte enteramente en trabajo mediante un rápido propulsor rotatorio. Debido a que el mar es enorme, la disminución de su temperatura como consecuencia del calor extraído es despreciable. Cuando llegamos a la isla de Rodas, no hemos consumido ni un gramo de combustible, ya que todo el calor necesario para propulsar el barco se ha extraído del mar. El dinero que hemos ahorrado en su combustible lo usamos para montar una oficina e iniciar el marketing de este maravilloso motor. ¿Parece este escenario demasiado bueno para ser cierto? Así es. Tal imposible motor se denomina **máquina de movimiento perpetuo de segunda especie**, porque viola la segunda ley de la Termodinámica. Una **máquina de movimiento perpetuo de primera especie** viola la primera ley.

El primer enunciado de la segunda ley se puede comprender usando un diagrama indicador. Para un motor que produce trabajo, el área del ciclo en un diagrama *P–V* debe ser mayor que cero. Sin embargo, es imposible en un ciclo simple usar sólo un reservorio de calor. Si $T_{caliente} = T_{fría}$ en la Figura 5.2, el ciclo $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow a$ colapsa a una línea, y el área del ciclo es cero. Se puede construir un ciclo reversible arbitrario que no

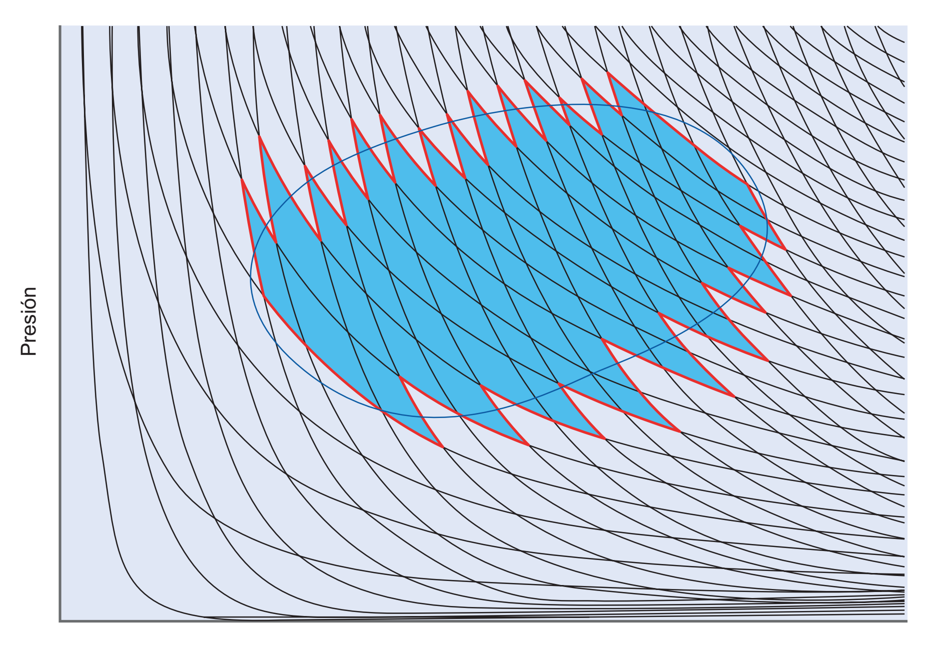


FIGURA 5.4
Un ciclo reversible arbitrario, indicado por la elipse, se puede aproximar con la precisión que se desee mediante una secuencia alternante de segmentos adiabáticos e isotérmicos.

conste de segmentos individuales adiabáticos e isotérmicos. Sin embargo, como se muestra en la Figura 5.4, cualquier ciclo reversible se puede aproximar mediante una sucesión de segmentos adiabáticos e isotérmicos, aproximación que llega a ser exacta conforme la longitud de cada segmento se acerca a cero. Puede demostrarse que la eficiencia de un cíclo tal viene dada también por la Ecuación (5.9), de forma que la eficiencia de todos los motores que operan en cualquier ciclo reversible entre las mismas $T_{caliente}$ y T_{fria} es idéntica.

Se puede deducir una forma más útil que la Ecuación (5.4) para la eficiencia de un motor de calor reversible, haciendo uso del hecho de que la sustancia que efectúa el trabajo en el motor es un gas ideal. Calculando el flujo de trabajo en cada uno de los cuatro segmentos del ciclo de Carnot, usando los resultados de las Secciones 2.7 y 2.9, obtenemos

$$w_{ab} = -nRT_{cal.} \ln \frac{V_b}{V_a} \qquad w_{ab} < 0 \text{ ya que } V_b > V_a \tag{5.5}$$

$$w_{bc} = nC_{V,m}(T_{frío} - T_{cal.}) \qquad w_{bc} < 0 \text{ ya que } T_{frío} < T_{cal.}$$

$$w_{cd} = -nRT_{frío} \ln \frac{V_d}{V_c} \qquad w_{cd} > 0 \text{ ya que } V_d < V_c$$

$$w_{da} = nC_{V,m}(T_{cal.} - T_{frío}) \qquad w_{da} > 0 \text{ ya que } T_{cal.} > T_{frío}$$

Como se dedujo en la Sección 2.10, en los segmentos adiabáticos reversibles, el volumen y la temperatura están relacionados mediante las expresiones

$$T_{cal.}V_b^{\gamma-1} = T_{frío}V_c^{\gamma-1} \quad \text{y} \quad T_{frío}V_d^{\gamma-1} = T_{cal.}V_a^{\gamma-1} \tag{5.6}$$

Mostraremos en los problemas del final del capítulo que V_c y V_d se pueden eliminar de las Ecuaciones (5.5) dando lugar a

$$w_{ciclo} = -nR(T_{cal.} - T_{frío}) \ln \frac{V_b}{V_a} < 0 \tag{5.7}$$

Debido a que $\Delta U_{a \to b} = 0$, el calor extraído del reservorio caliente es

$$q_{ab} = -w = nRT_{cal.} \ln \frac{V_b}{V_a} \tag{5.8}$$

y la eficiencia del motor de calor de Carnot reversible con un gas ideal como sustancia que efectua el trabajo es

$$\varepsilon = \frac{|w_{ciclo}|}{q_{ab}} = \frac{T_{cal.} - T_{frío}}{T_{cal.}} = 1 - \frac{T_{frío}}{T_{cal.}} < 1 \qquad (5.9)$$

La eficiencia de este motor de calor reversible se puede aproximar a la unidad solamente cuando $T_{cal.} \to \infty$ o $T_{frío} \to 0$, condiciones que no se pueden cumplimentar en la práctica. Por tanto, el calor nunca se puede convertir totalmente en trabajo en un proceso cíclico reversible. Como en un motor que opere en un ciclo irreversible, w_{ciclo} es menor que el trabajo realizable en un ciclo reversible, $\varepsilon_{irreversible} < \varepsilon_{reversible} < 1$.

PROBLEMA EJEMPLO 5.1

Calcule el máximo trabajo que puede efectuar un motor de calor reversible operando entre 500 y 200 K si se absorben 1000 J a 500 K.

Solución

La fracción de calor que se puede convertir en trabajo es la misma que la fracción en que se reduce la temperatura absoluta. Esta es una forma conveniente de ligar la eficiencia de un motor con las propiedades de la temperatura absoluta.

$$\varepsilon = 1 - \frac{T_{frío}}{T_{cal.}} = 1 - \frac{200\text{ K}}{500\text{ K}} = 0.600$$

$$w = \varepsilon q_{ab} = 0.600 \times 1000\text{ J} = 600\text{ J}$$

En esta Sección se han discutido los rasgos más importantes de la máquina térmica. Puede demostrarse que la eficiencia de un motor de calor reversible es independiente de la sustancia que efectúa el trabajo. Para una discusión más profunda de máquinas térmicas, el lector interesado puede consultar la obra *Heat and Thermodynamics*, séptima edición, de M. W. Zemansky y R. H. Dittman (McGraw-Hill, 1997). Volveremos a discutir la eficiencia de los motores en la Sección 5.11, cuando discutamos los refrigeradores, bombas de calor y motores reales.

5.3 Introducción de la entropía

Igualando las dos fórmulas para la eficiencia de la máquina térmica reversible, dadas por las Ecuaciones (5.4) y (5.9), obtenemos

$$\frac{T_{cal.} - T_{frío}}{T_{cal.}} = \frac{q_{ab} + q_{cd}}{q_{ab}} \quad \text{o} \quad \frac{q_{ab}}{T_{cal.}} + \frac{q_{cd}}{T_{frío}} = 0 \qquad (5.10)$$

La última expresión de la Ecuación (5.10) es la suma de la cantidad $q_{reversible}/T$ a lo largo del ciclo de Carnot. Este resultado se puede generalizar a cualquier ciclo reversible con cualquier número de segmentos, dando el importante resultado recogido en la Ecuación (5.11):

$$\oint \frac{đq_{reversible}}{T} = 0 \qquad (5.11)$$

Esta ecuación se puede ver como un enunciado matemático de la segunda ley. ¿Qué conclusiones se pueden extraer de la Ecuación (5.11)? Como el ciclo integral de $đq_{reversible}/T$ es cero, esta cantidad debe ser la diferencial exacta de una función de estado. Esta función de estado se denomina **entropía** y se le asigna el símbolo S:

$$dS \equiv \frac{đq_{reversible}}{T} \qquad (5.12)$$

Para un cambio macroscópico,

$$\Delta S = \int \frac{đq_{reversible}}{T} \tag{5.13}$$

Nótese que aunque $đq_{reversible}$ no es una diferencial exacta, multiplicando esta cantidad por $1/T$ se convierte en diferencial exacta.

PROBLEMA EJEMPLO 5.2

a. Demuestre que la siguiente expresión diferencial no es una diferencial exacta:

$$\frac{RT}{P}\, dP + R\, dT$$

b. Demuestre que $RTdP + PRdT$, obtenida multiplicando la función de la parte (a) por P, es una diferencial exacta.

Solución

a. Para que la expresión $f(P,T)dP + g(P,T)dT$ sea una diferencial exacta, debe satisfacerse la condición $\partial f(P,T)/\partial T = \partial g(P,T)/\partial P$ como se discutió en la Sección 3.1. Como

$$\frac{\partial f\left(\frac{RT}{P}\right)}{\partial T} = \frac{R}{P} \quad \text{y} \quad \frac{\partial R}{\partial P} = 0$$

no se satisface la condición.

b. Como $\partial(RT)/\partial T = R$ y $\partial(RP)/\partial P = R$, $RTdP + RPdT$ es una diferencial exacta.

Tengamos en mente que solamente hemos demostrado que $\Delta S = \int đq_{reversible}/T$ es una función de estado. No hemos demostrado todavía que S sea una función adecuada para medir la dirección natural del cambio en un proceso que el sistema pueda sufrir, lo cual haremos en la Sección 5.5.

5.4 Cálculo de los cambios de entropía

Lo más importante a recordar al hacer cálculos de entropía usando la Ecuación (5.13) es que *se debe calcular* ΔS *a lo largo de un camino reversible*. Al considerar un proceso irreversible, se debe calcular ΔS para un proceso reversible equivalente que proceda entre los mismos estados inicial y final correspondientes al proceso irreversible. Como S es una función de estado, ΔS es necesariamente independiente del camino, *supuesto que la transformación ocurre entre los mismos estados inicial y final en ambos procesos*.

Consideremos dos casos que no requieren cálculo. Como $q_{reversible} = 0$, en cualquier proceso adiabático reversible, tenemos que $\Delta S = \int (đq_{reversible}/T) = 0$. En cualquier proceso cíclico, $\Delta S = \oint (đq_{reversible}/T) = 0$, pues el cambio en cualquier función de estado en un proceso ciclico es cero.

Consideremos ΔS para una expansión o compresión isotérmica reversible de un gas ideal, descrita por $V_i, T_i \rightarrow V_f, T_i$. Como $\Delta U = 0$ en este caso,

$$q_{reversible} = -w_{reversible} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \text{ y} \tag{5.14}$$

$$\Delta S = \int \frac{đq_{reversible}}{T} = \frac{1}{T} q_{reversible} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} \tag{5.15}$$

Nótese que $\Delta S > 0$ para una expansión ($V_f > V_i$) y $\Delta S < 0$ para una compresión ($V_f < V_i$). Pese a que el cálculo precedente es para un proceso reversible, ΔS tiene exactamente el mismo valor para cualquier camino isotérmico reversible o irreversible que discurra entre los mismos volúmenes inicial y final y satisfaga la condición $T_f = T_i$. Esto es así debido a que S es una función de estado.

Consideremos ahora ΔS para un gas ideal que sufre un cambio reversible en T a V o P constante. Para un proceso reversible descrito por $V_i,T_i \rightarrow V_i,T_f$, $dq_{reversible} = C_V dT$ y

$$\Delta S = \int \frac{dq_{reversible}}{T} = \int \frac{nC_{V,m} dT}{T} \approx nC_{V,m} \ln \frac{T_f}{T_i} \tag{5.16}$$

para un proceso a presión constante descrito por $P_i,T_i \rightarrow P_i,T_f$, $dq_{reversible} = C_P dT$ y

$$\Delta S = \int \frac{dq_{reversible}}{T} = \int \frac{nC_{P,m} dT}{T} \approx nC_{P,m} \ln \frac{T_f}{T_i} \tag{5.17}$$

Las últimas expresiones en las Ecuaciones (5.16) y (5.17) son válidas si el intervalo de temperatura es suficientemente pequeño como para que se pueda despreciar la dependencia de $C_{V,m}$ y $C_{P,m}$ con la temperatura. De nuevo, pese a que ΔS se ha calculado para un proceso reversible, las Ecuaciones (5.16) y (5.17) valen para cualquier proceso reversible o irreversible entre los mismos estados inicial y final de un gas ideal.

Los resultados de los dos últimos cálculos se pueden combinar de la siguiente manera. Como las variables macroscópicas V,T o P,T definen completamente el estado de un gas ideal, cualquier cambio $V_i,T_i \rightarrow V_f,T_f$ se puede separar en dos segmentos, $V_i,T_i \rightarrow V_f,T_i$ y $V_f,T_i \rightarrow V_f,T_f$. Se puede efectuar un enunciado similar con P y T. Como S es una función de estado, ΔS es independiente del camino. Por tanto, cualquier proceso reversible o irreversible de un gas ideal descrito por $V_i,T_i \rightarrow V_f,T_f$ se puede tratar como constituido por dos segmentos, uno de los cuales ocurre a volumen constante y el otro a temperatura constante. Para este proceso de dos etapas, ΔS viene dado por

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} + nC_{V,m} \ln \frac{T_f}{T_i} \tag{5.18}$$

Igualmente, en un proceso reversible o irreversible de un gas ideal descrito por $P_i,T_i \rightarrow P_f,T_f$

$$\Delta S = -nR \ln \frac{P_f}{P_i} + nC_{P,m} \ln \frac{T_f}{T_i} \tag{5.19}$$

Al escribir las Ecuaciones (5.18) y (5.19), se ha supuesto que se puede despreciar la dependencia de $C_{V,m}$ y $C_{P,m}$ con la temperatura en el intervalo de temperatura de interés.

PROBLEMA EJEMPLO 5.3

Usando la ecuación de estado y la relación entre $C_{P,m}$ y $C_{V,m}$ para un gas ideal, demuestre que la Ecuación (5.18) se puede transformar en la Ecuación (5.19).

Solución

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} + nC_{V,m} \ln \frac{T_f}{T_i} = nR \ln \frac{T_f P_i}{T_i P_f} + nC_{V,m} \ln \frac{T_f}{T_i}$$

$$= -nR \ln \frac{P_f}{P_i} + n\left(C_{V,m} + R\right) \ln \frac{T_f}{T_i} = -nR \ln \frac{P_f}{P_i} + nC_{P,m} \ln \frac{T_f}{T_i}$$

Consideremos ΔS en un cambio de fase. La experiencia demuestra que un líquido se convierte en un gas a temperatura de ebullición constante por el calor que se aplica si el proceso discurre a presión constante. Como $q_P = \Delta H$, para este proceso reversible ΔS viene dado por

$$\Delta S_{vaporización} = \int \frac{đq_{reversible}}{T} = \frac{q_{reversible}}{T_{vaporización}} = \frac{\Delta H_{vaporización}}{T_{vaporización}} \quad (5.20)$$

Similarmente, para un cambio de fase sólido $\rightarrow$ líquido,

$$\Delta S_{fusión} = \int \frac{đq_{reversible}}{T} = \frac{q_{reversible}}{T_{fusión}} = \frac{\Delta H_{fusión}}{T_{fusión}} \quad (5.21)$$

Finalmente, consideremos ΔS para un proceso arbitrario que implica a gases reales, sólidos y líquidos para los que β y κ son conocidos, pero no la ecuación de estado. El cálculo de ΔS para tales sustancias se describe suplementariamente en las Secciones 5.12 y 5.13, en las que se explotan plenamente las propiedades de S como función de estado. Aquí utilizamos los resultados. Para un sistema que sufre el cambio $V_i, T_i \rightarrow V_f, T_f$,

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_i}^{V_f} \frac{\beta}{\kappa} dV = C_V \ln \frac{T_f}{T_i} + \frac{\beta}{\kappa}(V_f - V_i) \quad (5.22)$$

Al deducir el último resultado se ha supuesto que κ y β son constantes en todos los intervalos de temperatura y volumen de interés. ¿Es esto así en sólidos, líquidos y gases? Para el sistema que sufre un cambio $P_i, T_i \rightarrow P_f, T_f$,

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_P}{T} dT - \int_{P_i}^{P_f} V\beta \, dP \quad (5.23)$$

Para un sólido o líquido, la última ecuación se puede simplificar a

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_f}{T_i} - V\beta(P_f - P_i) \quad (5.24)$$

si V y β se suponen constantes en los intervalos de temperatura y presión de interés. Las formas integrales de las Ecuaciones (5.22) y (5.23) son válidas para gases reales, líquidos y sólidos. Ejemplos de cálculos usando estas ecuaciones se dan en los Problemas Ejemplo 5.4 a 5.6. Como desmuestra el Problema Ejemplo 5.4, las Ecuaciones (5.22) y (5.23) son también aplicables a gases ideales.

PROBLEMA EJEMPLO 5.4

Un mol de CO gas se transforma desde un estado inicial caracterizado por $T_i = 320$ K y $V_i = 80.0$ L a un estado final caracterizado por $T_f = 650$ K y $V_f = 120.0$ L. Usando la Ecuación (5.22), calcule ΔS para este proceso. Use los valores del gas ideal para β y κ. Para el CO,

$$\frac{C_{V,m}}{\text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}} = 31.08 - 0.01452\frac{T}{\text{K}} + 3.1415 \times 10^{-5}\frac{T^2}{\text{K}^2} - 1.4973 \times 10^{-8}\frac{T^3}{\text{K}^3}$$

Solución

Para un gas ideal,

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial[nRT/P]}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T} \text{ y}$$

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial\left[nRT/P\right]}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{P}$$

Consideremos el siguiente proceso reversible en orden a calcular ΔS. El gas se calienta primero reversiblemente desde 320 a 650 K a un volumen constante de 80.0 L. Subsecuentemente, el gas se expande reversiblemente a una temperatura constante de 650 K desde un volumen de 80.0 L hasta un volumen de 120.0 L. El cambio de entropía para este proceso se obtiene usando la forma integral de la Ecuación (5.22) con los valores de β y κ dados anteriormente. El resultado es

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V}{T}\,dT + nR\ln\frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S(\mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}) = \int_{320}^{650} \frac{\left(31.08 - 0.01452\frac{T}{\mathrm{K}} + 3.1415\times10^{-5}\frac{T^2}{\mathrm{K}^2} - 1.4973\times10^{-8}\frac{T^3}{\mathrm{K}^3}\right)}{\frac{T}{\mathrm{K}}}\,d\frac{T}{\mathrm{K}}$$

$$+8.314\ \mathrm{J\,K^{-1}} \times \ln\frac{120.0\ \mathrm{L}}{80.0\ \mathrm{L}}$$

$$= 22.024\ \mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}} - 4.792\ \mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}} + 5.027\ \mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}} - 1.207\ \mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}$$

$$+ 3.371\ \mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}$$

$$= 24.42\ \mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}$$

PROBLEMA EJEMPLO 5.5

En este problema, 2.5 moles de CO_2 gas se transforman desde un estado inicial caracterizado por $T_i = 450$ K y $P_i = 1.35$ bar hasta un estado final caracterizado por $T_f = 800$ K y $P_f = 3.45$ bar. Usando la Ecuación (5.23), calcule ΔS para este proceso. Suponga comportamiento de gas ideal y use ese valor para β. Para el CO_2,

$$\frac{C_{P,m}}{\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}} = 18.86 + 7.937\times10^{-2}\frac{T}{\mathrm{K}} - 6.7834\times10^{-5}\frac{T^2}{\mathrm{K}^2} + 2.4426\times10^{-8}\frac{T^3}{\mathrm{K}^3}$$

Solución

Consideremos el siguiente proceso reversible para calcular ΔS. El gas primero se calienta reversiblemente desde 450 hasta 800 K a presión constante de 1.35 bar. Después, el gas se comprime reversiblemente a una temperatura constante de 800 K desde una presión de 1.35 bar hasta una presión de 3.45 bar. El cambio de entropía para este proceso se obtiene usando la Ecuación (5.23) con el valor de $\beta = 1/T$ del Problema Ejemplo 5.4.

$$\Delta S(\mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}) = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_P}{T}\,dT - \int_{P_i}^{P_f} V\beta\,dP = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_P}{T}\,dT - nR\int_{P_i}^{P_f}\frac{dP}{P} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_P}{T}\,dT - nR\ln\frac{P_f}{P_i}$$

$$= 2.5\times \int_{450}^{800} \frac{\left(18.86 + 7.937\times10^{-2}\frac{T}{\mathrm{K}} - 6.7834\times10^{-5}\frac{T^2}{\mathrm{K}^2} + 2.4426\times10^{-8}\frac{T^3}{\mathrm{K}^3}\right)}{\frac{T}{\mathrm{K}}}\,d\frac{T}{\mathrm{K}}$$

$$-2.5\,\mathrm{mol} \times 8.314 \times \ln\frac{3.45\ \mathrm{bar}}{1.35\ \mathrm{bar}}\ \mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}$$

$$= 27.13\ \mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}} + 69.45\ \mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}} - 37.10\ \mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}} + 8.57\ \mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}$$

$$-19.50\ \mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}$$

$$= 48.6\ \mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}$$

PROBLEMA EJEMPLO 5.6

En este problema, 3.00 moles de mercurio líquido se transforman de un estado inicial caracterizado por $T_i = 300$ K y $P_i = 1.00$ bar a un estado final caracterizado por $T_f = 600$ K y $P_f = 3.00$ bar.

a. Calcule ΔS para este proceso; $\beta = 18.1 \times 10^{-4}$ K^{-1}, $\rho = 13.54$ g cm^{-3}, y $C_{P,m}$ para el Hg(l) = 27.98 J mol^{-1}K^{-1}.

b. ¿Cuál es la relación entre el término dependiente de la presión y el término dependiente de la temperatura en ΔS? Explique el resultado.

Solución

a. Como los cambios de volumen sólo varían ligeramente con la temperatura y presión en el intervalo indicado,

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_P}{T} dT - \int_{P_i}^{P_f} V\beta \, dP \approx nC_{P,m} \ln \frac{T_f}{T_i} - nV_{m,i}\beta(P_f - P_i)$$

$$= 3.00 \,\text{mol} \times 27.98 \,\text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1} \times \ln \frac{600 \text{ K}}{300 \text{ K}}$$

$$-3.00 \,\text{mol} \times \frac{200.59 \text{ g mol}^{-1}}{13.54 \text{ g cm}^{-3} \times \dfrac{10^6 \text{ cm}^3}{\text{m}^3}} \times 18.1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1} \times 2.00 \text{ bar} \times 10^5 \text{Pa bar}^{-1}$$

$$= 58.2 \text{ JK}^{-1} - 1.61 \times 10^{-2} \text{ JK}^{-1} = 58.2 \text{ JK}^{-1}$$

b. La relación entre los términos dependiente de la presión y dependiente de la temperatura es -3 × 10^{-4}. Como el cambio del volumen con la presión es muy pequeño, la contribución del término dependiente de la presión es despreciable en comparación con la del dependiente de la temperatura.

Como muestra el Problema Ejemplo 5.6, ΔS para un líquido o sólido, cuando cambian ambas P y T, está dominado por la dependencia de S con la temperatura. Salvo que el cambio en la presión sea muy grande, ΔS para líquidos y sólidos se puede considerar función solamente de la temperatura.

5.5 Uso de la entropía para calcular la dirección natural de un proceso en un sistema aislado

¿Es la entropía útil para predecir la dirección del cambio espontáneo? Volvemos a los dos procesos introducidos en la Sección 5.1. El primer proceso concierne a la dirección natural del cambio en una varilla metálica sujeta a un gradiente de temperatura. ¿El gradiente será mayor o menor conforme se aproxime el sistema al estado de equilibrio? Para modelar este proceso consideremos el sistema compuesto aislado mostrado en la Figura 5.5. Dos sistemas en forma de varillas metálicas con temperaturas uniformes pero diferentes $T_1 > T_2$, se ponen en contacto térmico.

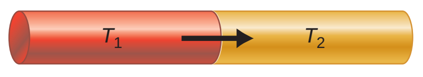


FIGURA 5.5
Dos sistemas a P constante, cada uno consistente en una varilla de un metal, se sitúan en contacto térmico. Las temperaturas de las dos varillas difieren en ΔT. El sistema compuesto está contenido en un recinto adiabático rígido (no mostrado) y es, por tanto, un sistema aislado.

En la discusión siguiente, el calor se extrae de la varilla de la izquierda; el mismo razonamiento vale si se invierte la dirección del flujo de calor. Para calcular ΔS para este proceso irreversible usando el flujo de calor, debemos imaginar un proceso reversible en el que los estados inicial y final sean los mismos del proceso irreversible. En el proceso reversible imaginario, la varilla está acoplada a un reservorio cuya temperatura se hace bajar muy lentamente. Las temperaturas de la varilla y el reservorio difieren solo infinitesimalmente a lo largo del proceso en el que se extrae de la varilla una cantidad de calor, q_P. El cambio total en la temperatura de la varilla, ΔT, está relacionado con q_P por

$$đq_P = C_P dT \quad \text{o} \quad \Delta T = \frac{1}{C_P}\int đq_P = \frac{q_P}{C_P} \tag{5.25}$$

Se ha supuesto que $\Delta T = T_2 - T_1$ es suficientemente pequeño y C_P es constante en el intervalo.

Como el camino está definido (presión constante), $\int đq_P$ es independiente de cuán rápidamente se extraiga el calor (el camino); depende sólo de C_P y ΔT. Más formalmente, como $q_P = \Delta H$ y como H es una función de estado, q_P es independiente del camino estre los estados inicial y final. Por tanto, $q_P = q_{reversible}$ si el incremento de la temperatura ΔT es idéntico para los procesos reversibles e irreversibles.

Usando este resultado, se calcula el cambio de entropía para este proceso irreversible en el que fluye el calor de una varilla a otra. Como el sistema compuesto está aislado, $q_1 + q_2 = 0$ y $q_1 = -q_2 = q_P$. El cambio de entropía del sistema compuesto es la suma de los cambios de entropía en cada varilla:

$$\Delta S = \frac{q_{reversible,1}}{T_1} + \frac{q_{reversible,2}}{T_2} = \frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = q_P\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \tag{5.26}$$

Como $T_1 > T_2$, la cantidad entre paréntesis es negativa. Este proceso tiene dos direcciones posibles:

- Si el calor fluye desde la varilla caliente a la fría, el gradiente de temperatura se irá reduciendo. En este caso, $q_P < 0$ y $dS > 0$.
- Si el calor fluye de la varilla fría a la caliente, el gradiente de temperatura se hará más grande. En este caso, $q_P > 0$ y $dS < 0$.

Nótese que ΔS tiene la misma magnitud, pero diferente signo para las dos direcciones del cambio. Por tanto, S se revela como una función útil para medir la dirección del cambio natural en un sistema aislado. La experiencia nos dice que el gradiente de temperatura se hace menor con el tiempo. *Se puede concluir que el proceso en el que S aumenta, es la dirección del cambio natural en un sistema aislado*.

Ahora, consideremos el segundo proceso introducido en la Sección 5.1 en el que un gas ideal colapsa espontáneamente a la mitad de su volumen inicial sin una fuerza que actúe sobre él. Este proceso y su análogo reversible se muestran en la Figura 5.6. Recordemos que U es independiente de V para un gas ideal. Como U no sufre cambio cuando V cambia, y U es una función sólo de T para un gas ideal, la temperatura permanece constante en el proceso irreversible. Por tanto, el proceso irreversible espontáneo mostrado en la Figura 5.6a es ambos, adiabático e isotérmico y está descrito por $V_i, T_i \rightarrow 1/2V_i, T_i$. En la Figura 5.6.b se muestra el proceso reversible imaginario que usamos para llevar a cabo el cálculo de ΔS. En este proceso, que debe tener los mismos estados inicial y final que el proceso irreversible, se añade lenta y continuamente arena sobre el pistón para asegurar que $P = P_{externa}$. El gas ideal sufre una transformación isotérmica reversible descrita por $V_i, T_i \rightarrow 1/2V_i, T_i$. Como $\Delta U = 0$, $q = -w$. Calculamos ΔS para este proceso:

$$\Delta S = \int \frac{đq_{reversible}}{T} = \frac{q_{reversible}}{T_i} = -\frac{w_{reversible}}{T_i} = nR\ln\frac{\frac{1}{2}V_i}{V_i} = -nR\ln 2 < 0 \tag{5.27}$$

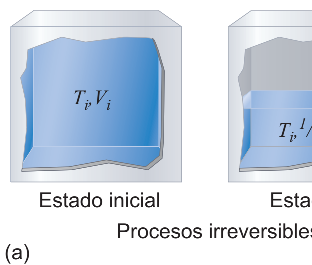
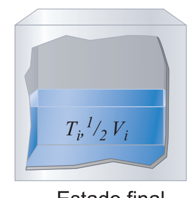
Para el proceso inverso, en el que el gas se expande espontáneamente de forma que ocupa un volumen doble, el proceso del modelo reversible es una expansión isotérmica para la que

$$\Delta S = nR\ln\frac{2V_i}{V_i} = nR\ln 2 > 0 \tag{5.28}$$

De nuevo, el proceso con $\Delta S > 0$ es la dirección del cambio natural en el sistema aislado. El proceso inverso para el que $\Delta S < 0$ es la dirección no natural de cambio.

Los resultados obtenidos para sistemas aislados se generalizan del siguiente modo:

> Para un proceso irreversible en un sistema aislado, hay una dirección única de cambio espontáneo: $\Delta S > 0$ para el proceso espontáneo, $\Delta S < 0$ para la dirección de cambio opuesta o no espontánea, y $\Delta S = 0$ sólo para un proceso reversible. En un proceso reversible cuasi-estático, no hay dirección de cambio espontáneo debido a que el sistema procede según un camino, en el que cada etapa corresponde a un estado de equilibrio.

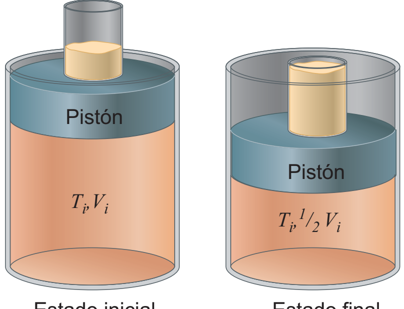


FIGURA 5.6
(a) Se muestra un proceso irreversible en el que el volumen de un gas ideal confinado en un contenedor con paredes adiabáticas rígidas se reduce espontáneamente a la mitad de su valor inicial. (b) Se muestra una compresión isotérmica entre los mismos estados inicial y final del proceso irreversible.

No hemos insistido demasiado en que $\Delta S > 0$ es un criterio para el cambio espontáneo sólo si el sistema no intercambia energía en forma de calor o trabajo con su medio circundantes. Nótese que si cualquier proceso ocurre en un sistema aislado, es por definición espontáneo y la entropía aumenta. Mientras U no puede ni ser creada ni destruida, en un sistema aislado S puede ser creada ($\Delta S > 0$), pero no destruida.

5.6 La desigualdad de Clausius

En la Sección previa, se demostró usando dos ejemplos que $\Delta S > 0$ es un criterio para predecir la dirección natural de cambio en un sistema aislado. Este resultado también puede obtenerse sin considerar un proceso específico. Consideremos la expresión diferencial de la energía para un proceso en el que solamente es posible trabajo $P–V$:

$$dU = đq - P_{externa}\, dV \tag{5.29}$$

La Ecuación (5.29) es válida para procesos reversibles e irreversibles. Si el proceso es reversible, podemos escribir la Ecuación (5.29) del siguiente modo:

$$dU = đq_{reversible} - P\,dV = T\,dS - P\,dV \tag{5.30}$$

Como U es una función de estado, dU es independiente del camino, y la Ecuación (5.30) es válida para procesos reversibles e irreversibles, en tanto en cuanto no haya transiciones de fase o reacciones químicas, y sólo se efectúe trabajo $P–V$.

Para deducir la desigualdad de Clausius, igualamos las expresiones para dU de las Ecuaciones (5.29) y (5.30):

$$đq_{reversible} - đq = (P - P_{externa})dV \tag{5.31}$$

Si $P - P_{externa} > 0$, el sistema espontáneamente se expandirá y $dV > 0$. Si $P - P_{externa} < 0$, el sistema espontáneamente se contraerá y $dV < 0$. En ambos casos se cumple que, $(P - P_{externa})dV > 0$. Por tanto, concluimos que

$$đq_{reversible} - đq = TdS - đq \geq 0 \text{ o } TdS \geq đq \tag{5.32}$$

La igualdad se cumple cuando el proceso es reversible. Escribimos la **desigualdad de Clausius** de la Ecuación (5.32) para un proceso reversible en la forma

$$dS > \frac{đq}{T} \tag{5.33}$$

Sin embargo, para un proceso irreversible en un sistema aislado, $đq = 0$. *Por tanto, hemos probado que para cualquier proceso irreversible en un sistema aislado*, $\Delta S > 0$.

¿Cómo podemos reconciliar el resultado de las Ecuaciones (5.29) y (5.30) que es $dU = đq - P_{externa}\, dV = TdS - PdV$ con el hecho de que el trabajo y el calor son funciones de camino? La respuesta es que $đw \geq -PdV$ y $đq \leq TdS$, donde las igualdades solamente son válidas para procesos reversibles. El resultado $đq + đw = TdS - PdV$ establece que en un proceso irreversible que implica solamente trabajo PV es exactamente igual la cantidad en la que el trabajo es mayor que $-PdV$ y menor que TdS. *Por tanto, la expresión diferencial para dU de la Ecuación (5.30) la obedecen ambos procesos, reversibles e irreversibles*. En el Capítulo 6 se usa la desigualdad de Clausius para generar dos nuevas funciones de estado, la energía libre de Gibbs y la energía de Helmholtz. Estas funciones permiten hacer predicciones sobre la dirección del cambio en procesos en los que el sistema interactúa con su medio.

A continuación usamos la desigualdad de Clausius para evaluar la integral cíclica $\oint đq/T$ para un proceso arbitrario. Como $dS = đq_{reversible}/T$, el valor de la integral cíclica es cero para un proceso reversible. Consideremos un proceso en el que la transformación del estado 1 al estado 2 es reversible, pero la transición del estado 2 al estado 1 es irreversible:

$$\oint \frac{đq}{T} = \int_1^2 \frac{đq_{reversible}}{T} + \int_2^1 \frac{đq_{irreversible}}{T} \tag{5.34}$$

Los límites de integración de la primera integral se pueden intercambiar para obtener

$$\oint \frac{đq}{T} = -\int_2^1 \frac{đq_{reversible}}{T} + \int_2^1 \frac{đq_{irreversible}}{T} \tag{5.35}$$

Intercambiar los límites como hemos hehco sólo es válido para una función de estado. Como $đq_{reversible} > đq_{irreversible}$,

$$\oint \frac{đq}{T} \leq 0 \tag{5.36}$$

donde la igualdad solamente es válida para un proceso reversible. Nótese que la integral cíclica de una diferencial exacta es siempre cero, pero el integrando de la Ecuación (5.36) solamente es una diferencial exacta para un cíclo reversible.

5.7 El cambio de entropía con el medio y $\Delta S_{total} = \Delta S + \Delta S_{medio}$

Como se ha mostrado en la Sección 5.6, la entropía de un sistema aislado aumenta en un proceso espontáneo. ¿Es cierto que un proceso es espontáneo si ΔS es positiva para el sistema? Como demostraremos más tarde, este enunciado es solamente válido para un sistema aislado. En esta Sección, desarrollamos un criterio de espontaneidad que tiene en cuenta el cambio de entropía tanto del sistema como del medio.

En general, un sistema interactúa solamente con la parte del universo que está *muy próxima*. Por tanto, podríamos pensar en el sistema y la parte del medio con la que interactúa, como un sistema compuesto interactuante que está aislado del resto del universo. La parte del medio que es relevante para los cálculos de la entropía es un reservorio térmico a una temperatura fija, T. La masa del reservorio es lo suficientemente grande para que su temperatura sólo cambie en una cantidad infinitesimal dT, cuando el calor se transfiera entre el sistema y el medio. Por tanto, el medio siempre permanece en equilibrio térmico durante la transferencia de calor.

Vamos a considerar el cambio de entropía del medio, mientras el medio esté bien a V constante o bien a P constante. La cantidad de calor absorbido por el medio, q_{medio}, depende del proceso que tenga lugar en el sistema. Si el medio está a V constante, $q_{medio} = \Delta U_{medio}$, y si el medio está a P constante, $q_{medio} = \Delta H_{medio}$. Como H y U son funciones de estado, la cantidad de calor que entra al medio es independiente del camino. En particular, el sistema y el medio no precisan estar a la misma temperatura y q es la misma cuando la transferencia ocurre reversible o irreversiblemente. Por tanto,

$$dS_{medio} = \frac{đq_{medio}}{T_{medio}} \quad \text{o para un cambio macroscópico,} \quad \Delta S_{medio} = \frac{q_{medio}}{T_{medio}} \tag{5.37}$$

Nótese que el calor que aparece en la Ecuación (5.37) es el calor transferido *real*. En contraste, en el cálculo de ΔS para un sistema, usando el flujo de calor, $đq_{reversible}$ en un *proceso reversible,* que conecta los estados inicial y final del sistema, *no debe usarse* el $đq$ real del proceso. *Es esencial comprender este razonamiento para llevar a cabo los cálculos de ΔS y ΔS_{medio}.*

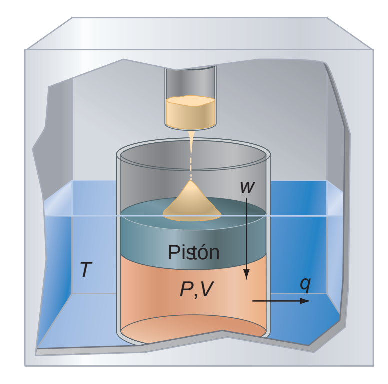


FIGURA 5.7
Una muestra de un gas ideal (el sistema) está confinada en un conjunto de pistón y cilindro con paredes diatérmicas. El conjunto está en contacto con un reservorio térmico que mantiene la temperatura en el valor 300 K. Dejando caer arena sobre la superficie externa del pistón, aumenta la presión externa suficientemente suave para asegurar una compresión reversible. Se indican las direcciones del trabajo y el flujo de calor.

Esta importante diferencia se discute calculando el cambio de entropía del sistema, en contraposición con el medio, con la ayuda de la Figura 5.7. Un gas (el sistema) está encerrado en el conjunto de un pistón y un cilindro con paredes diatérmicas. El gas se comprime reversiblemente mediante una presión externa generada por una corriente de arena que cae lentamente sobre la superficie externa del pistón. El conjunto pistón y cilindro está en contacto con un reservorio térmico de un baño de agua que mantienen la temperatura fija en el valor T. En el Problema ejemplo 5.7, se calculan ΔS y ΔS_{medio} para esta compresión reversible.

PROBLEMA EJEMPLO 5.7

Un mol de un gas ideal a 300 K se comprime reversible e isotérmicamente desde un volumen de 25.0 L a un volumen de 10.0 L. Como es muy grande, la temperatura del reservorio del baño térmico de agua es esencialmente constante a 300 K durante el proceso. Calcule ΔS, ΔS_{medio} y ΔS_{total}.

Solución

Como es un proceso isotérmico, $\Delta U = 0$, y $q_{reversible} = -w$. A partir de los resultados de la Sección 2.7,

$$q_{reversible} = -w = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$= 1.00 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 300 \text{ K} \times \ln \frac{10.0 \text{ L}}{25.0 \text{ L}} = -2.29 \times 10^3 \text{ J}$$

El cambio de entropía del sistema viene dado por

$$\Delta S = \int \frac{đq_{reversible}}{T} = \frac{q_{reversible}}{T} = \frac{-2.29 \times 10^3 \text{ J}}{300 \text{ K}} = -7.62 \text{ J K}^{-1}$$

El cambio de entropía del medio viene dado por

$$\Delta S_{medio} = \frac{q_{medio}}{T} = -\frac{q_{sistema}}{T} = \frac{2.29 \times 10^3 \text{ J}}{300 \text{ K}} = 7.62 \text{ J K}^{-1}$$

El cambio total de entropía viene dado por

$$\Delta S_{total} = \Delta S + \Delta S_{medio} = -7.62 \text{ J K}^{-1} + 7.62 \text{ J K}^{-1} = 0$$

Como el proceso del Problema Ejemplo 5.7 es reversible, no hay dirección de cambio espontáneo y, por tanto, $\Delta S_{total} = 0$. En el Problema Ejemplo 5.8, se repite este cálculo para un proceso irreversible que tiene lugar entre los mismos estado inicial y final.

PROBLEMA EJEMPLO 5.8

Un mol de un gas ideal a 300 K se comprime isotérmicamente mediante una presión constante igual a la presión final del Problema Ejemplo 5.7. Al final del proceso, $P = P_{externa}$. Como $P \neq P_{externa}$ siempre excepto en el estado final, este proceso es irreversible. El volumen inicial es 25.0 L y el volumen final es 10.0 L. La temperatura del medio es 300 K. Calcule ΔS, ΔS_{medio} y ΔS_{total}.

Solución

Primeramente calculamos la presión externa y la presión inicial del sistema:

$$P_{externa} = \frac{nRT}{V} = \frac{1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{10.0 \text{ L} \times \dfrac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ L}}} = 2.49 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_i = \frac{nRT}{V} = \frac{1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{25.0 \text{ L} \times \dfrac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ L}}} = 9.98 \times 10^4 \text{ Pa}$$

Como $P_{externa} > P_i$, esperamos que la dirección del cambio espontáneo será la de compresión del gas a un volumen más pequeño. Como $\Delta U = 0$,

$$q = -w = P_{externa}\,(V_f - V_i) = 2.49 \times 10^5 \text{ Pa} \times (10.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3 - 25.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3)$$
$$= -3.74 \times 10^3 \text{ J}$$

El cambio de entropía del medio viene dado por

$$\Delta S_{medio} = \frac{q_{medio}}{T} = -\frac{q}{T} = \frac{3.74 \times 10^3 \text{ J}}{300 \text{ K}} = 12.45 \text{ J K}^{-1}$$

El cambio de entropía del sistema se debe calcular sobre un camino reversible y tiene el valor obtenido en el Problema Ejemplo 5.7:

$$\Delta S = \int \frac{đq_{reversible}}{T} = \frac{q_{reversible}}{T} = \frac{-2.29 \times 10^3 \text{ J}}{300 \text{ K}} = -7.62 \text{ J K}^{-1}$$

Vemos que $\Delta S < 0$, y $\Delta S_{medio} > 0$. El cambio total de la entropía viene dado por

$$\Delta S_{total} = \Delta S + \Delta S_{medio} = -7.62 \text{ J K}^{-1} + 12.45 \text{ J K}^{-1} = 4.83 \text{ J K}^{-1}$$

Los cálculos previos dan lugar a la siguiente conclusión: *Si el sistema y la parte del medio con la que interactúa se ven como un sistema compuesto aislado, el criterio para el cambio espontáneo es* $\Delta S_{total} = \Delta S + \Delta S_{medio} > 0$. Este enunciado define una dirección única del tiempo. Una disminución de la entropía del universo nunca se observará, ya que $\Delta S_{total} \geq 0$. La igualdad solamente es válida para el Universo en equilibrio. Sin embargo, *cualquier proceso* que ocurre en cualquier lugar del Universo es por definición espontáneo y da lugar a un aumento de S_{total}. Debido a que tales procesos ocurren siempre, $\Delta S_{total} > 0$ cuando el tiempo aumenta. Consideremos la siguiente consecuencia de esta conclusión: si vemos una película en la que dos gases en contacto con sus medios se mezclan y la misma película se pasa hacia atrás, no podemos decidir qué dirección corresponde al tiempo real sobre la base de la primera ley. Sin embargo, usando el criterio $\Delta S_{total} \geq 0$, puede establecerse la dirección del tiempo real. El astrofísico inglés Eddington acuñó la frase "la entropía es la flecha del tiempo" para resaltar esta relación entre la entropía y el tiempo.

Nótese que un proceso espontáneo en un sistema que interactúa con su medio no está caracterizado por $\Delta S > 0$, sino por $\Delta S_{total} > 0$. La entropía del sistema puede disminuir en un proceso espontáneo, si la entropía del medio aumenta en una cantidad mayor. En el Capítulo 6, se usará el criterio de espontaneidad $\Delta S_{total} = \Delta S + \Delta S_{medio} > 0$ para generar dos funciones de estado, la energía libre de Gibbs y la energía libre de Helmholtz. Estas funciones nos permiten predecir la dirección del cambio en sistemas que interactúan con sus medios, usando tan sólo los cambios en las funciones de estado del sistema.

5.8 Entropías absolutas y tercera ley de la Termodinámica

Todos los elementos y muchos compuestos existen en tres estados de agregación diferentes. Una o más fases sólidas son las formas más estables a baja temperatura, y cuando la temperatura aumenta hasta el punto de fusión, se observa una transición a temperatura

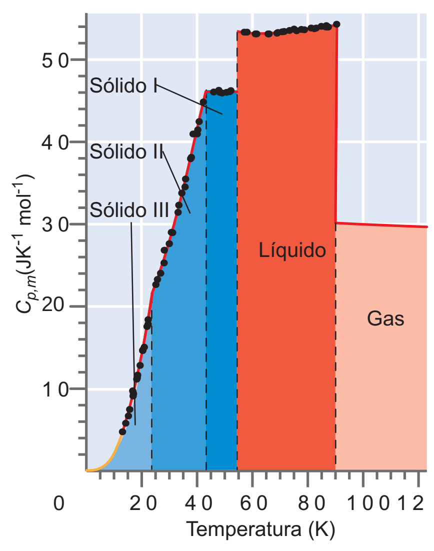


FIGURA 5.8
Capacidad calorífica del O_2 en función de la temperatura, hasta 125 K. Los puntos son los datos de Giauque y Johnston [*J. American Chemical Society* 51 (1929), 2300]. Las líneas rojas por debajo de 90 K son ajustes polinómicos de estos datos. La línea roja por encima de 90 K es un ajuste a los datos de NIST Chemistry Webbook. La línea amarilla es una extrapolación desde 12.73 a 0 K tal como se describe en el texto. La línea de trazos vertical indica transiciones de fase a temperatura constante, y en la figura se indica la fase más estable a una temperatura dada.

constante a la fase líquida. Después de aumentar todavía más la temperatura, se observa una transición de fase a la temperatura constante del punto de ebullición, a gas. A una temperatura superior a la del punto de ebullición, el gas es la forma estable.

La entropía de un elemento o un compuesto se determina experimentalmente usando los datos de la capacidad calorífica, a través de la relación $đq_{reversible,P} = C_P dT$. Al igual que para los datos termoquímicos discutidos en el Capítulo 4, los valores de la entropía se tabulan, generalmente, para una temperatura estándar de 298.15 K y a una presión estándar de1 bar. Describimos el cálculo de la entropía del O_2 a 298.15 K, primeramente de forma cualitativa y después de forma cuantitativa, en el Problema Ejemplo 5.9.

La capacidad calorífica del O_2 determinada experimentalmente, se muestra en la Figura 5.8 en función de la temperatura a una presión de 1 bar. El O_2 tiene tres fases sólidas y las transiciones entre ellas se observan a 23.66 y 43.76 K. La forma sólida que es estable por encima de 43.76 K funde para formar un líquido a 54.39 K. El líquido se vaporiza para formar un gas a 90.20 K. Estas transiciones de fase se indican en la Figura 5.8. Las medidas experimentales de $C_{P,m}$ están disponibles por encima de 12.97 K. Por debajo de esta temperatura, los datos se extrapolan hasta cero kelvin, suponiendo que en este intervalo de muy bajas temperaturas $C_{P,m}$ varía con la temperatura como T^3. Esta extrapolación se basa en un modelo de espectro vibracional de un sólido cristalino que se discutirá en el Capítulo 33. La explicación de la dependencia de $C_{P,m}$ con T es la misma que la presentada para el Cl_2 en la Sección 2.4.

En condiciones de presión constante, la entropía molar de un gas se puede expresar en términos de las capacidades caloríficas molares de las formas sólida, líquida y gaseosa y las entalpías de fusión y vaporización del modo siguiente

$$S_m(T) = S_m(0\,\mathrm{K}) + \int_0^{T_f} \frac{C_{P,m}^{sólido} dT'}{T'} + \frac{\Delta H_{fusión}}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} \frac{C_{P,m}^{líquido} dT'}{T'} + \frac{\Delta H_{vaporización}}{T_b} + \int_{T_b}^{T} \frac{C_{P,m}^{gas}\, dT'}{T'} \tag{5.38}$$

Si la sustancia tiene más de una fase sólida, cada una de ellas dará lugar a una integral por separado. Nótese que se deben incluir en los cálculos los cambios de entropía asociados a las transiciones de fase sólido → líquido y líquido → gas, discutidos en la Sección 5.4. Para obtener un valor numérico para $S_m(T)$, debe conocerse la capacidad calorífica hasta cero kelvin y debe conocerse también $S_m(0\text{ K})$.

Primeramente nos fijamos el objetivo de la entropía de un sólido a cero kelvin. La **tercera ley de la Termodinámica** puede establecerse en la siguiente forma, debida a Max Planck:

> La entropía de una sustancia (o compuesto) cristalina perfecta es cero a cero kelvin.

En el Capítulo 33 se presenta una discusión más detallada. Recordaremos que en un sólido atómico (o molecular) perfectamente cristalino se conoce la posición de cada átomo. Como los átomos individuales son indistinguibles, el intercambio de las posiciones de dos átomos no da lugar a un nuevo estado. Por tanto, un sólido cristalino perfecto tiene solamente un estado y $S = k \ln W = k \ln 1 = 0$. El propósito de introducir la tercera ley en este punto es que permite cálculos de las entropías absolutas de elementos y compuestos para cualquier valor de T. Para calcular la entropía a una temperatura T usando la Ecuación (5.38), los datos de $C_{P,m}$ de la Figura 5.8 se representan gráficamente en la forma $C_{P,m}/T$ como se muestra en la Figura 5.9.

La entropía se puede obtener en función de la temperatura mediante integración numérica del área bajo la curva de la Figura 5.9 y sumando los cambios de entropía asociados con los cambios de fase a las temperaturas de transición. Los resultados

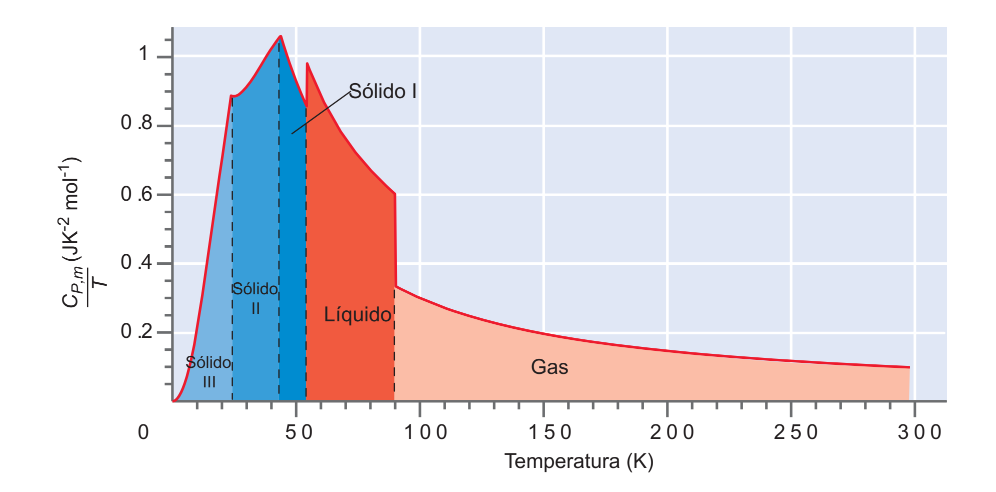


FIGURA 5.9
C_P/T para el O_2 en función de la temperatura. La línea vertical de trazos indica transiciones de fase a temperatura constante, y se indica en la figura la fase más estable a una temperatura dada.

para el O_2 se muestran en la Figura 5.10. Se pueden formular las siguientes proposiciones generales sobre las magnitudes relativas de la entropía de las diferentes substancias. Como estas acotaciones se justificarán sobre la base de un modelo microscópico, diferimos una discusión más detallada hasta el Capítulo 33.

- Como en una región de fase única, C_P/T y ΔS son siempre positivas para la fusión y la vaporización, S_m para una sustancia dada es mayor para las especies en fase gas. Las entropías molares siguen el orden $S_m^{gas} > S_m^{líquido} > S_m^{sólido}$.
- La entropía molar crece con el tamaño de la molécula, debido a que aumenta el número de grados de libertad con el número de átomos. Una molécula no lineal en fase gas tiene tres grados de libertad translacionales, tres grados de libertad y 3n - 6 grados de libertad vibracionales. Una molécula lineal tiene tres grados de libertad traslacionales, dos rotacionales y 3n - 5 grados de libertad vibracionales. Para una molécula de un líquido, los tres grados de libertad traslacionales se convierten en modos de vibración locales.
- Un sólido sólo tiene modos vibracionales. Se puede modelar como un arreglo tridimensional de osciladores acoplados, tal como se muestra en la Figura 5.11. Este sólido tiene un amplio espectro de frecuencias vibracionales, y los sólidos con una gran energía de enlace tienen frecuencias más elevadas que los sólidos con enlaces más débiles. Como los modos con alta frecuencia no se activan a temperaturas bajas, los sólidos débilmente ligados tienen mayor entropía molar que los sólidos fuertemente ligados a temperaturas bajas y moderadas.
- La entropía de todas las sustancias es una función monótona creciente de la temperatura.

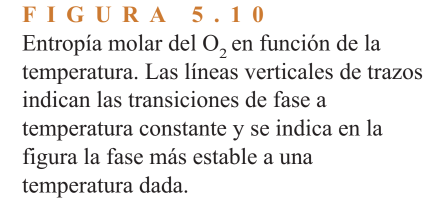
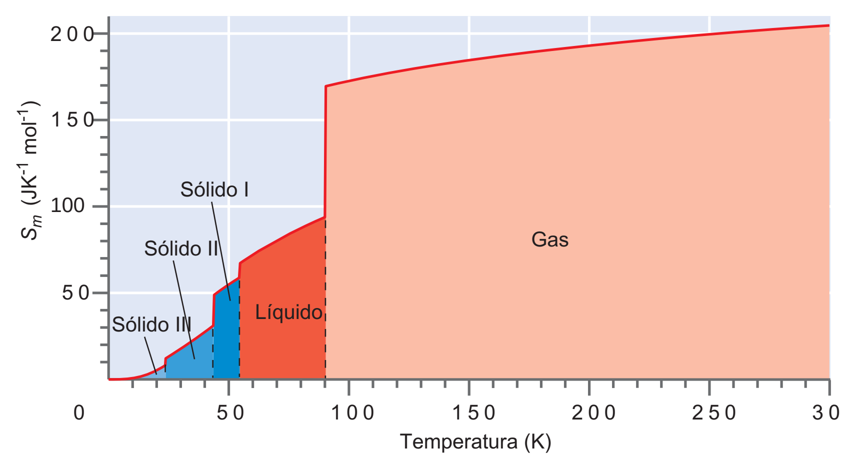


FIGURA 5.10
Entropía molar del O_2 en función de la temperatura. Las líneas verticales de trazos indican las transiciones de fase a temperatura constante y se indica en la figura la fase más estable a una temperatura dada.



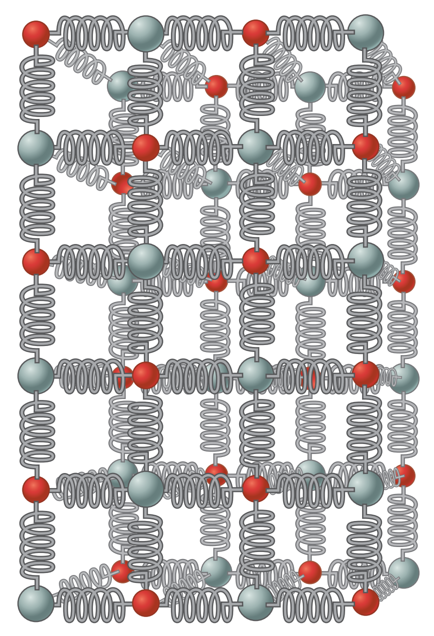


FIGURA 5.11
Un modelo útil de un sólido es un arreglo tridimensional de osciladores armónicos acoplados. En los sólidos con una alta energía de enlace, los átomos están acoplados mediante muelles elásticos.

PROBLEMA EJEMPLO 5.9

La capacidad calorífica del O_2 se ha medido a 1 atm de presión en el intervalo 12.97 K < T < 298.15 K. Los datos se han ajustado a la siguiente serie polinómica en T/K, para que sea una variable adimensional:

$0 < T < 12.97$ K:

$$\frac{C_{P,m}(T)}{\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}} = 2.11\times10^{-3}\,\frac{T^3}{\mathrm{K}^3}$$

$12.97\ \mathrm{K} < T < 23.66$ K:

$$\frac{C_{P,m}(T)}{\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}} = -5.666 + 0.6927\frac{T}{\mathrm{K}} - 5.191\times10^{-3}\frac{T^2}{\mathrm{K}^2} + 9.943\times10^{-4}\frac{T^3}{\mathrm{K}^3}$$

$23.66\ \mathrm{K} < T < 43.76$ K:

$$\frac{C_{P,m}(T)}{\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}} = 31.70 - 2.038\frac{T}{\mathrm{K}} + 0.08384\frac{T^2}{\mathrm{K}^2} - 6.685\times10^{-4}\frac{T^3}{\mathrm{K}^3}$$

$43.66\ \mathrm{K} < T < 54.39$ K:

$$\frac{C_{P,m}(T)}{\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}} = 46.094$$

$54.39\ \mathrm{K} < T < 90.20$ K:

$$\frac{C_{P,m}(T)}{\mathrm{J\,mol^{-1}K^{-1}}} = 81.268 - 1.1467\frac{T}{\mathrm{K}} + 0.01516\frac{T^2}{\mathrm{K}^2} - 6.407\times10^{-5}\frac{T^3}{\mathrm{K}^3}$$

$90.20\ \mathrm{K} < T < 298.15$ K:

$$\frac{C_{P,m}(T)}{\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}} = 32.71 - 0.04093\frac{T}{\mathrm{K}} + 1.545\times10^{-4}\frac{T^2}{\mathrm{K}^2} - 1.819\times10^{-7}\frac{T^3}{\mathrm{K}^3}$$

Las temperaturas y entalpías para las transiciones que se indican en la Figura 5.8 son las siguientes:

Sólido III → sólido II	23.66 K	93.8 J mol^{-1}
Sólido II → sólido I	43.76 K	743 J mol^{-1}
Sólido I → líquido	54.39 K	445 J mol^{-1}
Líquido → gas	90.20 K	6815 J mol^{-1}

a. Usando estos datos, calcule S°_m para el O_2 a 298.15 K.

b. ¿Cuáles son las tres mayores contribuciones a S°_m?

Solución

a. $$S^\circ_m(298.15\mathrm{K}) = \int_0^{23.66}\frac{C_{P,m}^{sólido,III}dT}{T} + \frac{93.8\ \mathrm{J}}{23.66\ \mathrm{K}} + \int_{23.66}^{43.76}\frac{C_{P,m}^{sólido,II}dT}{T} + \frac{743\ \mathrm{J}}{43.76\ \mathrm{K}}$$
$$+\int_{43.76}^{54.39}\frac{C_{P,m}^{sólido,I}dT}{T} + \frac{445\ \mathrm{J}}{54.39\ \mathrm{K}} + \int_{54.39}^{90.20}\frac{C_{P,m}^{líquido}dT}{T} + \frac{6815\ \mathrm{J}}{90.20\ \mathrm{K}}$$
$$+\int_{90.20}^{298.15}\frac{C_{P,m}^{gas}dT}{T}$$
$$= 8.182\ \mathrm{J K^{-1}} + 3.964\ \mathrm{J\ K^{-1}} + 19.61\ \mathrm{J K^{-1}} + 16.98\ \mathrm{J\ K^{-1}}$$
$$+10.13\ \mathrm{J\ K^{-1}} + 8.181\ \mathrm{J\ K^{-1}} + 27.06\ \mathrm{J K^{-1}} + 75.59\ \mathrm{J\ K^{-1}}$$
$$+35.27\ \mathrm{J\ K^{-1}}$$
$$= 204.9\ \mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$$

Hay una pequeña corrección adicional debido a la no linealidad del gas a 1 bar. El valor usualmente aceptado es $S_m^\circ(298.15 \text{ K}) = 205.152 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (Linstrom, P. J., y Mallard, W. G., Eds., *NIST Chemistry Webbook: NIST Standard Reference Database Number 69*, National Institute of Standards y Technology, Gaithersburg, MD, recuperado de *http://webbook.nist.gov.)*

b. Las tres contribuciones mayores a S_m son ΔS para la transición de vaporización, ΔS para calentar el gas desde la temperatura de ebullición a 298.15 K, y ΔS para calentar el líquido desde la temperatura de fusión al punto de ebullición.

La discusión precedente y el Problema Ejemplo 5.9 muestran cómo se pueden determinar los valores numéricos de entropía de una substancia específica a la presión estándar de 1 bar para diferentes valores de la temperatura. Esos valores numéricos se pueden usar entonces para calcular los cambios de entropía en las reacciones químicas, como se mostrará en la Sección 5.10.

5.9 Estados estándar en los cálculos de entropía

Como se discutió en el Capítulo 4, los cambios en U y H se calculan haciendo uso de que los valores ΔH_f para los elementos puros en sus estados estándar a la presión de 1 bar y una temperatura de 298.15 K son cero. Para la S, la tercera ley de la Termodinámica proporciona una definición natural de su punto cero, esto es, el estado cristalino a cero kelvin. Por tanto, la entropía absoluta de un compuesto se puede determinar experimentalmente a partir de las medidas de las capacidades caloríficas según se describió al principio. Como S es función de la presión, los valores tabulados de las entropías se refieren a la presión estándar de 1 bar. Los valores de S varían más fuertemente con P para un gas. A partir de la Ecuación (5.19), para un gas ideal a T constante,

$$\Delta S_m = R \ln \frac{V_f}{V_i} = -R \ln \frac{P_f}{P_i} \tag{5.39}$$

Eligiendo $P_i = P^\circ = 1$ bar,

$$S_m(P) = S_m^\circ - R \ln \frac{P(\text{bar})}{P^\circ} \tag{5.40}$$

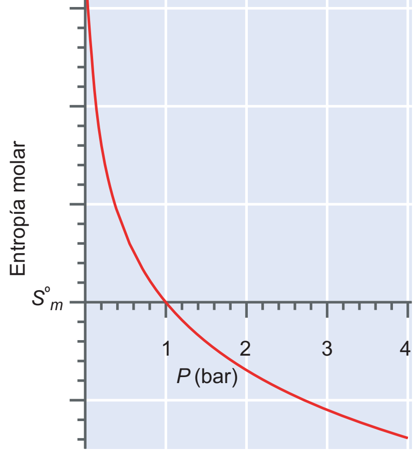


FIGURA 5.12
Entropía molar de un gas ideal en función de la presión del gas. Por definición, a 1 bar, $S_m = S_m^\circ$, la entropía molar estándar.

La Figura 5.12 muestra una representación de la entropía molar de un gas ideal en función de la presión. Se ve que conforme $P \to 0, S \to \infty$. Esto es una consecuencia del hecho de que conforme $P \to 0, V \to \infty$. Como muestra la Ecuación (5.18), la entropía se hace infinita en este límite.

La Ecuación (5.40) proporciona una vía para calcular la entropía de un gas a cualquier presión. Para sólidos y líquidos, S varía tan lentamente con P, como se mostró en la Sección 5.4 y el Problema Ejemplo 5.6, que usualmente se desprecia la dependencia de S con la presión. Se puede usar el valor de S para 1 bar de presión en los cálculos de entropía para presiones que no difieran mucho de 1 bar.

5.10 Cambios de entropía en las reacciones químicas

El cambio de entropía en una reacción química es el factor más importante en la determinación de la concentración de equilibrio en una mezcla de reacción. De forma análoga al cálculo de ΔH_R° y ΔU_R° para una reacción química, ΔS_R° es igual a la diferencia de las entropías de productos y reactantes, que se puede escribir como

$$\Delta S_R^\circ = \sum_i \nu_i S_i^\circ \tag{5.41}$$

En la Ecuación (5.41), los coeficientes estequiométricos ν_i son positivos para los productos y negativos para los reactantes. Por ejemplo, en la reacción

$$Fe_3O_4(s) + 4H_2(g) \rightarrow 3Fe(s) + 4H_2O(l) \tag{5.42}$$

el cambio de entropía en las condiciones de estado estándar de 1 bar y 298.15 K está dado por

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ_{298.15} &= 3S^\circ_{298.15}(Fe,s) + 4S^\circ_{298.15K}(H_2O,l) - S^\circ_{298.15}(Fe_3O_4,s) - 4S^\circ_{298.15}(H_2,g)\\ &= 3\times 27.28\ J\ K^{-1}\ mol^{-1} + 4\times 69.61\ J\ K^{-1}\ mol^{-1} - 146.4\ J\ K^{-1}\ mol^{-1} - 4\\ &\quad \times 130.684\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}\\ &= -308.9\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}\end{aligned}$$

Para esta reacción, ΔS es grande y negativa, en primer lugar porque hay especies gaseosas que se consumen en la reacción, y no se genera ninguna. Si Δn es el cambio del número de moles de gas en la reacción global, generalmente ΔS° es positivo para $\Delta n > 0$, y negativo para $\Delta n < 0$.

Los valores tabulados de S° generalmente están disponibles a la temperatura estándar de 298.15 K, y las Tablas 4.1 y 4.2 incluyen valores para elementos y compuestos seleccionados (*véase* Apéndice B, Tablas de Datos). Sin embargo, a menudo es necesario calcular ΔS° a otras temperaturas. Tales cálculos se llevan a cabo usando la dependencia de S con la temperatura, como se discutió en la Sección 5.4:

$$\Delta S^\circ_T = \Delta S^\circ_{298.15} + \int_{298.15}^{T} \frac{\Delta C^\circ_P}{T'}\, dT' \tag{5.43}$$

Esta Ecuación solamente es válida si no ocurren cambios de fase en el intervalo de temperatura entre 298.15 K y T. Si ocurren cambios de fase, los cambios de entropía asociados deben incluirse como se hizo en la Ecuación (5.38).

PROBLEMA EJEMPLO 5.10

Las entropías estándar de CO, CO_2, y O_2 a 298.15 K son

$$S^\circ_{298.15}(CO,g) = 197.67\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$$
$$S^\circ_{298.15}(CO_2,g) = 213.74\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$$
$$S^\circ_{298.15}(O_2,g) = 205.138\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$$

La dependencia de la capacidad calorífica a presión constante con la temperatura para CO, CO_2 y O_2 viene dada por

$$\frac{C^\circ_P(CO,g)}{J\ K^{-1}\ mol^{-1}} = 31.08 - 1.452\times 10^{-2}\frac{T}{K} + 3.1415\times 10^{-5}\frac{T^2}{K^2} - 1.4973\times 10^{-8}\frac{T^3}{K^3}$$
$$\frac{C^\circ_P(CO_2,g)}{J\ K^{-1}\ mol^{-1}} = 18.86 + 7.937\times 10^{-2}\frac{T}{K} - 6.7834\times 10^{-5}\frac{T^2}{K^2} + 2.4426\times 10^{-8}\frac{T^3}{K^3}$$
$$\frac{C^\circ_P(O_2,g)}{J\ K^{-1}\ mol^{-1}} = 30.81 - 1.187\times 10^{-2}\frac{T}{K} + 2.3968\times 10^{-5}\frac{T^2}{K^2}$$

Calcule ΔS° para la reacción $CO(g) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ a 475 K.

Solución

$$\begin{aligned}\frac{\Delta C^\circ_P}{J K^{-1}\ mol^{-1}} &= \left(18.86 - 31.08 - \frac{1}{2}\times 30.81\right) + \left(7.937 + 1.452 + \frac{1}{2}\times 1.187\right)\times 10^{-2}\frac{T}{K}\\ &\quad - \left(6.7834 + 3.1415 + \frac{1}{2}\times 2.3968\right)\times 10^{-5}\frac{T^2}{K^2} + (2.4426 + 1.4973)\\ &\quad \times 10^{-8}\frac{T^3}{K^3}\\ &= -27.63 + 9.983\times 10^{-2}\frac{T}{K} - 1.112\times 10^{-4}\frac{T^2}{K^2} + 3.940\times 10^{-8}\frac{T^3}{K^3}\end{aligned}$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ_{298.15}(CO_2, g) - S^\circ_{298.15}(CO, g) - \frac{1}{2} \times S^\circ_{298.15}(O_2, g)$$
$$= 213.74\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} - 197.67\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} - \frac{1}{2} \times 205.138\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$$
$$= -86.50\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$$
$$\Delta S^\circ_T = \Delta S^\circ_{298.15} + \int_{298.15}^{T/\text{K}} \frac{\Delta C^\circ_P}{T'} dT'$$
$$= -86.50\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$$
$$+ \int_{298.15}^{475} \frac{\left(-27.63 + 9.983 \times 10^{-2} \frac{T}{\text{K}} - 1.112 \times 10^{-4} \frac{T^2}{\text{K}^2} + 3.940 \times 10^{-8} \frac{T^3}{\text{K}^3}\right)}{\frac{T}{\text{K}}} d\frac{T}{\text{K}}\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$$
$$= -86.50\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} + (-12.866 + 17.654 - 7.605 + 1.0594)\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$$
$$= -86.50\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} - 1.757\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} = -88.26\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$$

El valor de ΔS° es negativo a ambas temperaturas debido a que el número de moles se reduce en la reacción.

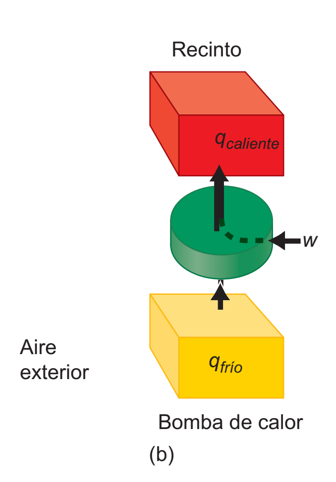


FIGURA 5.13
Se puede usar una máquina térmica de Carnot invertida para inducir flujos de calor desde un reservorio frío a un reservorio caliente, con aportación de trabajo. El reservorio caliente en (a) y (b) es un recinto. El reservorio frío se puede configurar como el interior de un refrigerador, o el aire ambiente exterior .

5.11 Refrigeradores, bombas de calor y máquinas reales

¿Qué ocurre si el ciclo de Carnot de la Figura 5.2 se recorre en la dirección opuesta? Los signos de w y q en los segmentos individuales y los signos de w y q globales cambian. El calor se saca ahora del reservorio frío y se deposita en el reservorio caliente. Como éste no es un proceso espontáneo, se debe efectuar trabajo sobre el sistema para mantener esta dirección del flujo de calor. En la Figura 5.13 se muestra el flujo de calor y trabajo en el motor inverso. La utilidad de los motores inversos es que son la base de los refrigeradores y las bombas de calor.

Primeramente consideremos el refrigerador (Figura 5.13a). El interior del **refrigerador** actúa como sistema y el recinto en el que está situado es el reservorio caliente. Como se deposita más calor en el recinto que el que se saca del refrigerador, el efecto total de tal dispositivo es aumentar la temperatura del recinto. Sin embargo, la utilidad del dispositivo es que proporciona un volumen frío para almacenar alimentos. Los coeficientes de rendimiento, η_r,de un refrigerador de Carnot reversible están definidos como la relación entre el calor sacado del reservorio frío y el trabajo realizado por el dispositivo:

$$\eta_r = \frac{q_{frío}}{w} = \frac{q_{frío}}{q_{cal.} + q_{frío}} = \frac{T_{frío}}{T_{cal.} - T_{frío}} \tag{5.44}$$

Esta fórmula muestra que cuando $T_{frío}$ decrece de 0.9 $T_{caliente}$ a 0.1 $T_{caliente}$, η_r decrece de 9 a 0.1. La Ecuación (5.44) establece que si se requiere que un refrigerador proporcione una temperatura más baja, es necesario más trabajo para extraer una cantidad dada de calor.

Un refrigerador doméstico opera habitualmente a 255 K en el compartimento de congelación y 277 K en la sección de refrigeración. Usando la más baja de esas temperaturas para el reservorio frío y 294 K como temperatura del reservorio caliente (el recinto), el valor máximo de η_r es 6.5. Esto significa que por cada julio de trabajo efectuado sobre el sistema, se pueden extraer 6.5 J de calor del contenido del refrigerador. Este es el máximo coeficiente de rendimiento y solamente es aplicable a un refrigerador operando en un ciclo de Carnot reversible sin pérdidas disipativas. Los refrigeradores del mundo real operan en un ciclo irreversible y tienen pérdidas disipativas asociadas a la fricción y turbulencia. Por ello, es difícil

alcanzar valores de η_r mayores que ~1.5 en los refrigeradores domésticos. Este hecho pone de manifiesto la significativa pérdida de eficiencia de un ciclo irreversible.

A continuación consideremos la bomba de calor (Figura 5.13b). Se usa una bomba de calor para calentar un edificio extrayendo el calor de un reservorio térmico frío como un lago o el aire del ambiente. El coeficiente máximo de eficacia de una bomba de calor, η_{bc}, se define como la relación entre el calor bombeado en el reservorio caliente y el trabajo suministrado a la bomba de calor:

$$\eta_{bc} = \frac{q_{cal.}}{w} = \frac{q_{cal.}}{q_{cal.} + q_{frío}} = \frac{T_{cal.}}{T_{cal.} - T_{frío}} \tag{5.45}$$

Supongamos que $T_{caliente} = 294$ K y $T_{frío} = 278$ K, valores típicos en un día de invierno suave. El máximo valor calculado para η_{bc} es 18. Al igual que en un refrigerador, valores tan elevados no se pueden alcanzar con una bomba de calor operando en un ciclo irreversible con pérdidas disipativas. Los valores típicos de las bombas de calor disponibles comercialmente están en el intervalo de 2 a 3.

Las bombas de calor son menos efectivas conforme $T_{frío}$ decrece, como muestra la Ecuación (5.45). Este decrecimiento es más pronunciado en la práctica, porque para extraer una cantidad dada de calor del aire, tiene que ponerse más aire en contacto con el intercambiador de calor conforme $T_{\text{frío}}$ decrece. Se ponen en juego entonces limitaciones impuestas por la velocidad de transferencia de calor. Por tanto, en climas fríos son impracticables las bombas de calor que usan el aire ambiente como reservorio frío. Nótese que un coeficiente de eficacia de dos para una bomba de calor significa que una casa se puede calentar con una bomba de calor que consume la mitad de la potencia eléctrica que se requeriría para calentar la misma casa usando los calentadores de resistencia. Este es un argumento significativo a favor del uso de las bombas de calor para calefacción residencial.

Es instructivo considerar los refrigeradores y las bombas de calor desde un punto de vista entrópico. La transferencia de una cantidad de calor, q, desde un reservorio frío a un reservorio caliente no es un proceso espontáneo en un sistema aislado, porque

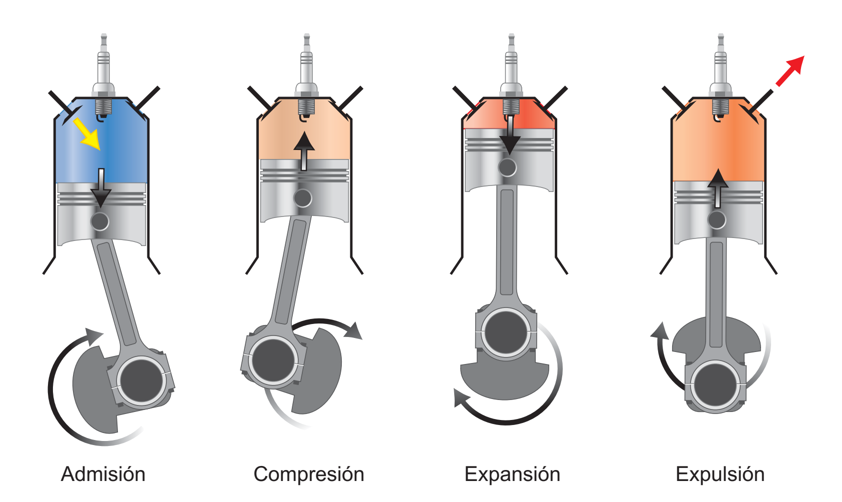
$$\Delta S = q\left(\frac{1}{T_{cal.}} - \frac{1}{T_{frío}}\right) < 0 \tag{5.46}$$

Sin embargo, el trabajo se puede convertir en calor con una eficiencia del 100%. Por tanto, el coeficiente de eficacia, η_r, se puede calcular determinando la cantidad mínima de trabajo requerido para hacer que ΔS corresponda a un proceso espontáneo, para la extracción de q del reservorio frío, junto con la deposición de $q + w$.

A continuación discutimos las máquinas reales, usando el **motor de Otto**, el más ampliamente utilizado en automóviles, y los motores diesel como ejemplo. El ciclo del motor de cuatro tiempos se muestra en la Figura 5.14. La válvula de admisión se abre conforme el pistón se mueve hacia abajo, introduciendo una mezcla de combustible y aire en el cilindro. La válvula de admisión se cierra y la mezcla se comprime conforme el pistón se mueve hacia arriba. Justamente después de que el pistón ha alcanzado el punto más alto, la mezcla aire-combustible se inflama mediante una bujía (no mostrada), y el rápido calentamiento que resulta del proceso de combustión origina que el gas se expanda y aumente la presión. El gas empuja el pistón hacia abajo con un golpe potente. Finalmente, los productos de la combustión son forzados a salir del cilindro por el movimiento hacia arriba del pistón conforme se abre la válvula de expulsión. Para llegar a la máxima eficiencia teórica del motor de Otto se analiza el ciclo reversible de Otto que se muestra en la Figura 5.15a, suponiendo reversibilidad.

El ciclo reversible de Otto comienza con la admisión $e \rightarrow c$, que se supone que tiene lugar a presión constante. En la segunda etapa, la válvula de admisión se cierra, y el pistón comprime la mezcla de aire-combustible siguiendo el camino adiabático $c \rightarrow d$. Se supone que este camino es adiabático porque la compresión ocurre demasiado rápidamente como para permitir que se transfiera fuera del cilindro mucho calor. La inflamación de la mezcla aire-combustible tiene lugar en d. El rápido aumento de la presión ocurre, prácticamente, a volumen constante. En este ciclo reversible, la combustión se modela como una transferencia de ca-

FIGURA 5.14
Ilustración del ciclo de cuatro tiempos de un motor de Otto, como se explica en el texto. La válvula de la izquierda es la válvula de admisión y la válvula de la derecha es la de expulsión.



lor cuasi-estática, desde una serie de reservorios en el intervalo desde temperaturas de T_d hasta T_a. El pistonazo se modela como una expansión adiabática $a \to b$. En este punto, la válvula de expulsión se abre y se expulsa el gas. Esta etapa se modela como una disminución de presión a volumen constante $b \to c$. El movimiento hacia arriba del pistón expele el gas remanente siguiendo la línea $c \to e$, después de lo cual el ciclo comienza de nuevo.

La eficiencia de este motor de ciclo reversible se puede calcular como sigue. Suponiendo que C_V es constante a lo largo de los segmentos $d \to a$ y $b \to c$, escribimos

$$q_{cal.} = C_V(T_a - T_d) \quad \text{y} \quad q_{frío} = C_V(T_b - T_c) \tag{5.47}$$

La eficiencia viene dada por

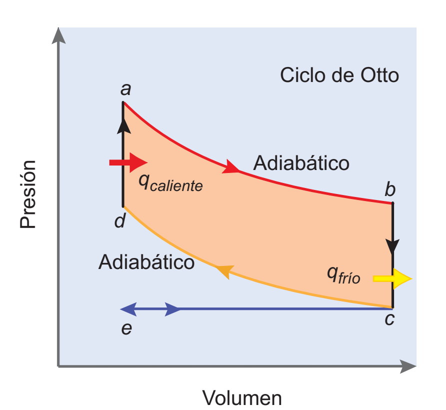
$$\varepsilon = \frac{q_{cal.} + q_{frío}}{q_{cal.}} = 1 - \frac{q_{frío}}{q_{cal.}} = 1 - \left(\frac{T_b - T_c}{T_a - T_d}\right) \tag{5.48}$$

Las temperaturas y volúmenes siguiendo los segmentos adiabáticos reversibles están relacionados por

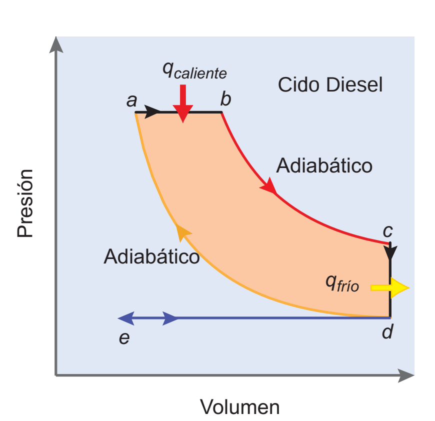
$$T_c V_c^{\gamma-1} = T_d V_d^{\gamma-1} \quad \text{y} \quad T_b V_c^{\gamma-1} = T_a V_d^{\gamma-1} \tag{5.49}$$

porque $V_b = V_c$ y $V_d = V_e$. Recordemos que $\gamma = C_P/C_V$. T_a y T_b se pueden eliminar de la Ecuación (5.48) para dar

$$\varepsilon = 1 - \frac{T_c}{T_d} \tag{5.50}$$



(a)



(b)

FIGURA 5.15
Ciclos reversibles idealizados de los motores (a) Otto y (b) diesel.

donde T_c y T_d son las temperaturas al comienzo y al final del golpe de compresión $c \to d$. La temperatura T_c se fija en ~300 K, y sólo se puede aumentar la eficiencia incrementando T_d. Esto se hace aumentando la relación de compresión, V_c/V_d. Sin embargo, si la relación de compresión es demasiado alta, T_d será suficientemente elevada para que el combustible se inflame antes de finalizar la etapa de compresión. Un límite superior razonable para T_d es 600 K, y para T_c = 300 K, $\varepsilon = 0.50$. Este valor es un límite superior, debido a que el motor real no opera en un ciclo reversible, y porque se pierde calor a lo largo del segmento $c \to d$. Las eficiencias alcanzables en los motores de Otto usados en los autobuses están en el intervalo de 0.20 a 0.30.

En el **motor diesel**, son posibles ratios elevadas de compresión porque en el cilindro en la etapa de admisión solamente se toma aire. El combustible se inyecta en el cilindro al final de la fase de compresión, impidiendo así la inflamación espontánea de la mezcla aire-combustible durante la fase de compresión $d \to a$. Como el aire comprimido tiene una temperatura elevada de ~ 950 K, la combustión ocurre espontáneamente sin bujía, a lo largo del segmento de presión constante $a \to b$ después de la inyección del combustible. Como el combustibe se in-

yecta en un momento en que el pistón se mueve hacia fuera del cilindro, esta etapa se puede modelar como una admisón de calor a presión constante. En este segmento se supone que el calor se absorbe de una serie de reservorios a temperaturas entre T_a y T_b en un proceso cuasi-estático. En los demás segmentos ocurren los procesos descritos para el ciclo reversible de Otto.

El calor tomado a lo largo del segmento $a \rightarrow b$ viene dado por

$$q_{cal.} = C_p(T_b - T_a) \tag{5.51}$$

y $q_{frío}$ está dado por la Ecuación (5.47). Por tanto, la eficiencia está dada por

$$\varepsilon = 1 - \frac{1}{\gamma}\left(\frac{T_c - T_d}{T_b - T_a}\right) \tag{5.52}$$

Similarmente al tratamiento del motor de Otto, T_b y T_c se puede eliminar de la Ecuación (5.52), deduciendo la expresión

$$\varepsilon = 1 - \frac{1}{\gamma}\frac{\left(\frac{V_b}{V_d}\right)^{\gamma} - \left(\frac{V_a}{V_d}\right)^{\gamma}}{\left(\frac{V_b}{V_d}\right) - \left(\frac{V_a}{V_d}\right)} \tag{5.53}$$

Para valores típicos $V_b/V_d = 0.2$, $V_a/V_d = 1/15$, $\gamma = 1.5$ y $\varepsilon = 0.64$. La alta eficiencia alcanzada con un ciclo diesel, en comparación con el ciclo de Otto es consecuencia de la elevada temperatura alcanzada en el ciclo de compresión. Los motores diesel reales usados en los camiones y autobuses tienen eficiencias en el intervalo de 0.30 a 0.35.

La eficiencia de los motores más difundidos, la eficacia de la producción de potencia eléctrica y el efecto de esos sectores de actividad humana sobre el clima global, son cuestiones que nos conciernen habitualmente. En el siglo XX la población mundial creció en un factor de 4 y el trabajo eléctrico y el calor liberado debido a la actividad humana aumentaron en un factor 16. Como más del 85% del trabajo eléctrico y el calor emitido se han generado quemando combustibles fósiles, la concentración de CO_2 en la atmósfera ha aumentado dramáticamente. A la actual velocidad de crecimiento se alcanzarán 550 ppm al final del siglo XXI. Estudios que modelan el clima indican que este aumento provocaría un calentamiento global igual en magnitud, pero de signo opuesto al de la última época glacial.

Se han seguido dos vías para contrarrestar esta tendencia: nuevas tecnologías y conservación. Se han hecho esfuerzos para identificar y optimizar tecnologías que produzcan calor o trabajo eléctrico sin la emisión de gases de efecto invernadero. Las tecnologías para la producción de electricidad tales como células voltáicas, células basadas en la combustión de H_2, potencia nuclear, captura de potencia solar en el espacio y reenvio a la Tierra usando transmisores de microondas y turbinas de viento no producen CO_2 como producto. Las células de combustible son de particular interés debido a que se puede acceder directamente al trabajo derivado de una reacción química, en lugar de primeramente recoger el calor de la reacción y después convertir (parcialmente) el calor en trabajo. Como una célula de combustible convierte el trabajo eléctrico en trabajo mecánico, no está sujeta a las limitaciones de eficiencia impuestas a las máquinas térmicas por la segunda ley. Estas tecnologías están en diferentes estados de desarrollo para una amplia difusión. La iluminación es muy ineficiente, pues las lámparas incandescentes convierten solamente un 2% del trabajo eléctrico requerido para calentar el filamento de tungsteno para producir luz visible. El 98% restante se convierte en calor. La iluminación fluorescente es más eficiente en un factor de 5 a 6 veces.

Hasta que estén disponibles las tecnologías que no afecten al calentamiento global, se pueden lograr por ahorro grandes reducciones en el consumo de energía y en la emisión de gases de efecto invernadero. Se pueden alcanzar reducciones significativas en la pérdida de calor, con aislamientos de edificios más efectivos y con ventanas y revestimientos que reduzcan la transmisión infrarroja. La generación de calor innecesario se puede reducir usando iluminación fluorescente compacta en lugar de iluminación incandescente. El uso creciente de coches ultraeficientes que para una distancia de viaje dada usen un tercio de la gasolina promedio habitual reducirían sustancialmente las emisiones de CO_2 .

SUPLEMENTO

5.12 Uso del hecho de que S es una función de estado para determinar la dependencia de S con V y T

La Sección 5.4 mostró cómo varía la entropía con P, V y T para un gas ideal. En esta Sección, deducimos las ecuaciones generales para la dependencia de S con V y T que se pueden aplicar a sólidos, líquidos y gases reales. Para ello hacemos uso de la propiedad de que dS es una diferencial exacta. En la Sección 5.13 se lleva a cabo un análisis similar de S como función de P y T. Consideremos la Ecuación (5.30), reescrita en la forma

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV \tag{5.54}$$

Como $1/T$ y P/T son mayores que cero, la entropía de un sistema aumenta con la energía interna a volumen constante, y aumenta con el volumen a energía interna constante. Sin embargo, como la energía interna no es, generalmente, una variable bajo control experimental, es más útil obtener ecuaciones para la dependencia de dS con V y T.

Primeramente escribimos la diferencial total dS en términos de las derivadas parciales con respecto a V y T:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \tag{5.55}$$

Para evaluar $(\partial S/\partial T)_V$ y $(\partial S/\partial V)_T$, la Ecuación (5.54) para dS se reescribe en la forma

$$dS = \frac{1}{T}\left[C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV\right] + \frac{P}{T}dV = \frac{C_V}{T}dT + \frac{1}{T}\left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]dV \tag{5.56}$$

Igualando los coeficientes de dT y dV en las Ecuaciones (5.55) y (5.56),

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] \tag{5.57}$$

La dependencia de la entropía a volumen constante con la temperatura se puede calcular de forma directa usando la primera igualdad de la Ecuación (5.57):

$$dS = \frac{C_V}{T}dT, \quad V \text{ constante} \tag{5.58}$$

La expresión para $(\partial S/\partial V)_T$ en la Ecuación (5.57) no está en una forma que permita hacer una comparación directa con el experimento. Para desarrollar una relación más útil, se usa la propiedad (*véase* Sección 3.1) de que como dS es una diferencial exacta, entonces

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right)_T \tag{5.59}$$

Tomando las segundas derivadas mixtas de las expresiones de la Ecuación (5.57),

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right)_T \tag{5.60}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right)_V = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right)_V\right] - \frac{1}{T^2}\left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]$$

Sustituyendo las expresiones para las derivadas segundas mixtas de la Ecuación (5.60) en la Ecuación (5.59), cancelando la derivada doble mixta de U que aparece en ambos miembros de la ecuación, y simplificando el resultado, obtenemos la siguiente ecuación:

$$P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{5.61}$$

Esta ecuación proporciona la expresión para $(\partial U/\partial V)_T$ que se usó sin deducir en la Sección 3.2. Proporciona un camino para calcular la presión interna del sistema, si se conoce la ecuación de estado para la sustancia.

Comparando el resultado de la Ecuación (5.61) con la segunda igualdad de la Ecuación (5.57), se obtiene una ecuación práctica para la dependencia de la entropía con el volumen en condiciones de temperatura constante:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{(\partial V/\partial T)_P}{(\partial V/\partial P)_T} = \frac{\beta}{\kappa} \tag{5.62}$$

donde β es el coeficiente de expansión térmica a presión constante, y κ es el coeficiente de compresibilidad isotérmica. Ambas cantidades se obtienen a partir de los experimentos. Para simplificar se ha usado la regla cíclica de las derivadas parciales, Ecuación (3.7).

El resultado es que dS se puede expresar en términos de dT y dV como

$$dS = \frac{C_V}{T}dT + \frac{\beta}{\kappa}dV \tag{5.63}$$

Integrando en ambos miembros de este ecuación según un camino reversible, obtenemos

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V}{T}dT + \int_{V_i}^{V_f} \frac{\beta}{\kappa}dV \tag{5.64}$$

Este resultado se aplica a un sistema de una sola fase de un líquido, sólido o gas que sufre una transformación desde el estado inicial T_i, V_i a T_f, V_f, supuesto que en el sistema no ocurren cambios de fase o reacciones químicas.

SUPLEMENTO

5.13 La dependencia de *S* con *T* y *P*

Como las transformaciones químicas tienen lugar normalmente a presión constante más que a volumen constante, necesitamos saber cómo varía S con T y P. La diferencial total dS se escribe en la forma

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \tag{5.65}$$

Partiendo de la relación $U = H - PV$, escribimos la diferencial total dU como

$$dU = T\,dS - P\,dV = dH - P\,dV - V\,dP \tag{5.66}$$

Esta ecuación se puede reagrupar para dar una expresión para dS:

$$dS = \frac{1}{T}dH - \frac{V}{T}dP \tag{5.67}$$

La ecuación previa es análoga a la Ecuación (5.54), pero contiene la variable P en lugar de V.

Au: Engel / Reid Pg. No. 106
Título: Química Física. Traducción : Requena / Zuñiga / Bastida Engel /

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \tag{5.68}$$

Sustituyendo esta expresión para dH en la Ecuación (5.67),

$$dS = \frac{C_P}{T}dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right]dP = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \tag{5.69}$$

Como los coeficientes de dT y dP deben ser los mismos en los dos miembros de la Ecuación (5.69),

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] \tag{5.70}$$

La relación C_P/T es positiva para todas las sustancias, permitiendo concluir que S es una función de la temperatura que crece monótonamente.

Al igual que para $(\partial S/\partial V)_T$ en la Sección 5.12, la expresión para $(\partial S/\partial P)_T$ no tiene una forma que permita la comparación directa con las medidas experimentales. Al igual que en la evaluación de $(\partial S/\partial V)_T$, igualamos las derivadas parciales segundas mixtas de $(\partial S/\partial T)_P$ y $(\partial S/\partial P)_T$:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\right)_P = \left(\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\right)_T \tag{5.71}$$

Esas derivadas parciales mixtas se pueden evaluar usando la Ecuación (5.70):

$$\left(\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P\right)_T \tag{5.72}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\right)_P = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T\right)_P - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] - \frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] \tag{5.73}$$

Igualando las Ecuaciones (5.72) y (5.73),

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T\right)_P = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T\right)_P - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] - \frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] \tag{5.74}$$

Simplificando esta ecuación resulta que

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{5.75}$$

Usando este resultado en la Ecuación 5.70, se puede escribir la dependencia de la entropía con la presión a temperatura constante en una forma que permite, fácilmente, su determinación experimental:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -V\beta \tag{5.76}$$

Usando este resultado se puede escribir la diferencial total dS en términos de los parámetros accesibles experimentalmente como

$$dS = \frac{C_P}{T}dT - V\beta\, dP \tag{5.77}$$

Integrando ambos miembros de esta ecuación según un camino reversible,

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_P}{T}dT - \int_{P_i}^{P_f} V\beta\, dP \tag{5.78}$$

Este resultado se aplica a sistemas de una sola fase de un líquido, sólido o gas puros que sufren una transformación desde el estado inicial T_i, P_i a T_f, P_f, supuesto que en el sistema no ocurren ni cambios de fase ni reacciones químicas.

SUPLEMENTO

5.14 La escala de temperatura termodinámica

El ciclo de Carnot reversible proporciona una base para la **escala de temperatura termodinámica**, una escala que es independiente de la elección de una sustancia termométrica particular. Esto es así porque los motores de Carnot reversibles tienen la misma eficiencia, independientemente de cuál sea la sustancia que efectúe el trabajo. La base de la escala de temperatura termodinámica es el hecho de que el calor extraído de un reservorio es una propiedad termodinámica. Sobre una base experimental y teórica se puede demostrar que

$$q = a\theta \tag{5.79}$$

donde θ es la temperatura termodinámica y a es una constante de escala arbitraria que establece los valores numéricos para la temperatura termodinámica. Usando las Ecuaciones (5.9) y (5.10) para la eficiencia del motor de Carnot reversible,

$$\varepsilon = \frac{q_{cal.} + q_{frío}}{q_{cal.}} = \frac{\theta_{cal.} + \theta_{frío}}{\theta_{cal.}} \tag{5.80}$$

Esta ecuación es la ecuación fundamental que establece una escala de temperatura absoluta. Hasta aquí no tenemos valores numéricos para esta escala. Nótese, sin embargo, que $q \to 0$ cuando $\theta \to 0$, de forma que hay un cero natural para esta escala de temperatura. Adicionalmente, si elegimos que un valor de θ sea positivo, los demás valores de θ deben ser mayores que cero. De otro modo, podríamos encontrar condiciones bajo las cuales los calores $q_{cal.}$ y $q_{frío}$ tienen el mismo signo. Esto daría lugar a una máquina de movimiento perpetuo. Ambas características se ajustan a los requerimientos de una escala de temperatura absoluta.

Se puede obtener una escala numérica para la escala de temperatura termodinámica asignando el valor 273.16 al valor de θ correspondiente al punto triple del agua y haciendo que el tamaño del grado sea igual al tamaño del grado de la escala Celsius. Con esta elección, la escala de temperatura termodinámica llega a ser numéricamente igual a la escala de temperatura absoluta basada en la ley del gas ideal. Sin embargo, la escala de temperatura termodinámica es la escala primaria, porque es independiente de la naturaleza de la sustancia que efectúa el trabajo.

Vocabulario

bomba de calor
ciclo de Carnot
desigualdad de Clussius
entropía
escala de temperatura termodinámica
máquina de movimiento perpetuo de primera especie
máquina de movimiento perpetuo de segunda especie
máquina térmica
motor diesel
motor de Otto
proceso espontáneo
proceso irreversible
refrigerador
segunda ley de la Termodinámica
tercera ley de la Termodinámica
transformaciones naturales
transformaciones no naturales

Cuestiones sobre conceptos

C5.1 ¿Cual de los siguientes procesos es espontáneo?

a. La expansión isotérmica reversible de un gas ideal

b. La vaporización de agua supercalentada a 102°C y 1 bar

c. La fusión a presión constante del hielo en su punto normal de congelación por la adición de una cantidad infinitesimal de calor

d. La expansión adiabática de un gas en el vacío

C5.2 ¿Por qué $\Delta S_{fusión}$ y $\Delta S_{vaporización}$ son siempre positivos?

C5.3 ¿Por que la eficiencia de un motor de calor de Carnot es el límite superior de la eficiencia de un motor de combustión interna?

C5.4 La amplitud de un péndulo consistente en una masa y un hilo largo se ajusta inicialmente para que tenga un valor pequeño. La amplitud decrece lentamente con el tiempo. ¿Es este proceso reversible? ¿Sería el proceso reversible si la amplitud no decreciera con el tiempo?

C5.5 Un proceso que implica a un gas ideal se lleva a cabo cambiando la temperatura a volumen constante. Para un valor fijo de ΔT, se dobla la masa del gas. El proceso se repite con la misma masa inicial y ΔT se dobla. ¿Para cual de los procesos es mayor ΔS ? ¿Por qué?

C5.6 ¿Bajo que condiciones es válida la igualdad $\Delta S = \Delta H/T$?

C5.7 ¿Bajo que condiciones es $\Delta S < 0$ para un proceso espontáneo?

C5.8 ¿Es válida la Ecuación

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_i}^{V_f} \frac{\beta}{\kappa} dV = C_V \ln \frac{T_f}{T_i} + \frac{\beta}{\kappa}(V_f - V_i)$$

para un gas ideal?

C5.9 Sin usar las ecuaciones, explique por qué ΔS para un líquido o un sólido está dominado por la dependencia de la temperatura de S cuando cambian ambas P y T .

C5.10 Sabemos que $\Delta S = 0$ para un proceso en el que el sistema está acoplado al medio. ¿Se puede concluir que el proceso es reversible? Justifique la respuesta.

Problemas

P5.1 Comenzando con la Ecuación (5.5), use la Ecuación (5.6) para eliminar V_c y V_d para llegar al resultado $w_{ciclo} = nR(T_{cal.} - T_{frío}) \ln V_b / V_a$.

P5.2 Consideremos el ciclo de Carnot reversible mostrado en la Figura 5.2 con 1 mol de un gas ideal con $C_V = 3/2R$ como sustancia que efectúa el trabajo. La expansión isotérmica inicial ocurre a la temperartura del reservorio caliente $T_{caliente} = 600°C$ desde un volumen inicial de 3.50 L (V_a) hasta un volumen de 10.0 L (V_b). El sistema sufre, entonces, una expansión adiabática hasta que la temperatura cae a $T_{frío} = 150°C$. El sistema sufre, entonces, una compresión isotérmica y una subsecuente compresión adiabática hasta que se alcanza el estado inicial descrito por $T_a = 600°C$ y $V_a = 3.50$ L.

a. Calcule V_c y V_d.

b. Calcule w para cada etapa del ciclo y para el ciclo total.

c. Calcule ε y la cantidad de calor que es extraído del reservorio caliente para efectuar 1.00 kJ de trabajo en el medio.

P5.3 Usando los resultados del Problema P5.2, calcular q, ΔU y ΔH para cada etapa del ciclo y para el ciclo total descrito en el Problema P5.2.

P5.4 Usando los resultados del Problema P5.2 y P5.3, calcule $\Delta S, \Delta S_{medio}$ y ΔS_{total} para cada etapa del ciclo y para el ciclo total descrito en el Problema P5.2.

P5.5 Calcule ΔS si la temperatura de 1 mol de un gas ideal con $C_V = 3/2R$ aumenta de 150 a 350 K en condiciones de (a) presión constante y (b) volumen constante.

P5.6 Un mol de N_2 a 20.5°C y 6.00 bar sufre una transformación al estado descrito por 145°C y 2.75 bar. Calcule ΔS si

$$\frac{C_{P,m}}{\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}} = 30.81 - 11.87 \times 10^{-3} \frac{T}{\text{K}} + 2.3968 \times 10^{-5} \frac{T^2}{\text{K}^2} - 1.0176 \times 10^{-8} \frac{T^3}{\text{K}^3}$$

P5.7 Un mol de un gas ideal con $C_V = 3/2R$ sufre las transformaciones descritas en la siguiente lista desde un estado inicial descrito por $T = 300$ K y $P = 1.00$ bar. Calcule q, w, ΔU, ΔH y ΔS para cada proceso.

a. El gas se calienta a 450 K a una presión constante externa de 1.00 bar.

b. El gas se calienta a 450 K al volumen constante correspondiente al volumen inicial.

c. El gas sufre una expansión isotérmica reversible a 300 K hasta que la presión es la mitad de su valor inicial.

P5.8 Calcule ΔS_{medio} y ΔS_{total} para la parte C del Problema P5.7. ¿Es espontáneo el proceso? El estado del medio es T = 300 K, P = 0.500 bar.

P5.9 A la temperatura de transición de 95.4°C, la entalpía de transición del azufre rómbico al monoclínico es 0.38 kJ mol^{-1}.

a. Calcule la entropía de transición en estas condiciones.

b. En su punto de fusión, 119°C, la entalpía de fusión del azufre monoclínico es 1.23 kJ mol^{-1}. Calcule la entropía de fusión.

c. Los valores dados en las partes (a) y (b) son para 1 mol de azufre; sin embargo, en azufre cristalino y líquido, la molécula se presenta como S_8. Convierta los valores de la entalpía y entropía de fusión de las partes (a) y (b) a los apropiados para S_8.

P5.10

a. Calcule ΔS si 1 mol de agua líquida se calienta desde 0° a 100°C a presión constante, si $C_{P,m}$ = 75.291 J K^{-1} mol^{-1}.

b. El punto de fusión del agua a la presión de interés es de 0°C y la entalpía de fusión es 6.0095 kJ mol^{-1}. El punto de ebullición es 100°C y la entalpía de vaporización es 40.6563 kJ mol^{-1}. Calcule ΔS para la transformación H_2O(s, 0°C) → H_2O(g, 100°C).

P5.11 Un mol de un gas ideal con $C_{V,m} = 5/2R$ sufre las transformaciones descritas en la siguiente lista, desde un estado inicial descrito por T = 250 K y P = 1.00 bar. Calcule q, w ΔU, ΔH y ΔS para cada proceso.

a. El gas sufre una expansión adiabática reversible hasta una presión final mitad de su valor inicial.

b. El gas sufre una expansión adiabática frente a una presión externa constante de 0.500 bar hasta una presión final mitad de su valor inicial.

c. El gas sufre una expansión adiabática frente a una presión externa nula hasta que la presión final es igual a la mitad de su valor inicial.

P5.12 La entropía estándar de Pb(s) a 298.15 K es 64.80 J K^{-1} mol^{-1}. Suponga que la capacidad calorífica de Pb(s) viene dada por

$$\frac{C_{P,m}(\text{Pb},s)}{\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}} = 22.13 + 0.01172\frac{T}{\text{K}} + 1.00\times10^{-5}\frac{T^2}{\text{K}^2}$$

El punto de fusión es 327.4°C y el calor de fusión en esas condiciones es 4770 J mol^{-1}. Suponga que la capacidad calorífica de Pb(l) viene dada por

$$\frac{C_{P,m}(\text{Pb},l)}{\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}} = 32.51 - 0.00301\frac{T}{\text{K}}$$

a. Calcule la entropía estándar de Pb(l) a 500°C.

b. Calcule ΔH para la transformación Pb(s, 25°C) → Pb(l, 500°C).

P5.13 Entre 0°C y 100°C, la capacidad calorífica de Hg(l) viene dada por

$$\frac{C_{P,m}(\text{Hg},l)}{\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}} = 30.093 - 4.944\times10^{-3}\frac{T}{\text{K}}$$

Calcule ΔH y ΔS si 1 mol de Hg(l) aumenta con la temperatura desde 0° a 100°C a P constante.

P5.14 Un mol de un gas de van der Waals a 27°C se expande isotérmica y reversiblemente desde un volumen inicial de 0.020 m^3 hasta un volumen final de 0.060 m^3. Para el gas de van der Waals, $(\partial U/\partial V)_T = a/V_m^2$. Suponga que a = 0.556 Pa m^6 mol^{-2}, y que $b = 64.0 \times 10^{26}$ m^3 mol^{-1}. Calcule q, w, ΔU, ΔH y ΔS para el proceso.

P5.15 La capacidad calorífica del cuarzo α viene dada por

$$\frac{C_{P,m}(\text{cuarzo-}\alpha,s)}{\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}} = 46.94 + 34.31\times10^{-3}\frac{T}{\text{K}} - 11.30\times10^{5}\frac{T^2}{\text{K}^2}$$

El coeficiente de expansión térmica viene dado por $\beta = 0.3530 \times 10^{-4}$ K^{-1} y V_m = 22.6 cm^3 mol^{-1}. Calcule ΔS_m para la transformación del cuarzo α (25.0°C, 1 atm) → cuarzo α (225°C, 1000 atm).

P5.16 Calcular ΔS_{medio} y ΔS_{total} para el proceso descrito en las partes (a) y (b) del Problema P5.11. ¿Cuál de los procesos es un proceso espontáneo? El estado del medio para cada parte es el siguiente:

a. 250 K, 0.500 bar.

b. 300 K, 0.500 bar.

P5.17 Calcule ΔS, ΔS_{total}, y ΔS_{medio} cuando el volumen de 85.0 g de CO inicialmente a 298 K y 1.00 bar aumenta en un factor de tres en (a) una expansión adiabática reversible, (b) una expansión frente a $P_{externa}$ = 0, y (c) una expansión reversible isotérmica. Tome $C_{P,m}$ constante con valor de 29.14 J mol^{-1} K^{-1} y suponga comportamiento de gas ideal. Establezca cuándo es espontáneo cada proceso.

P5.18 Un mol de gas ideal con $C_{V,m} = 3/2R$ se transforma desde un estado inicial T = 600 K y P = 1.00 bar al estado final T = 250 K y P = 4.50 bar. Calcule ΔU, ΔH y ΔS para este proceso.

P5.19 Una muestra de gas ideal conteniendo 2.50 moles para las que $C_{V,m} = 3/2R$ sufre el siguiente proceso cíclico reversible desde un estado inicial caracterizado por T = 450 K y P = 1.00 bar:

a. Se expande reversiblemente y adiabáticamente hasta doblar el volumen .

b. Se calienta reversiblemente a volumen constante hasta que T aumenta a 450 K.

c. La presión se aumenta en una compresión reversible isotérmica hasta P = 1.00 bar.

Calcule *q, w,* $\Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta S_{medio}$ y ΔS_{total} para cada etapa del ciclo, y para el ciclo total.

P5.20 Un mol de $H_2O(l)$ se comprime desde un estado descrito por $P = 1.00$ bar y $T = 298$ K hasta un estado descrito por $P = 800$ bar y $T = 450$ K. Además, $\beta = 2.07 \times 10^{-4}$ K^{-1} y se puede suponer que la densidad es constante con valor 997 kg m^{-3}. Calcule ΔS para esta transformación, suponiendo que $\kappa = 0$.

P5.21 Una masa de hielo de 25.0 g a 273 K se añade a 150.0 g de $H_2O(l)$ a 360 K a presión constante. ¿El estado final del sistema es hielo o agua líquida? Calcule ΔS para el proceso. ¿Es espontáneo el proceso?

P5.22 15.0 g de vapor a 373 K se añade a 250.0 g de $H_2O(l)$ a 298 K a presión constante de 1 bar. ¿El estado final del sistema es hielo o agua líquida? Calcule ΔS para el proceso.

P5.23 La máxima eficiencia teórica de un motor de combustión interna se alcanza en un ciclo Carnot reversible. Suponemos que el motor opera en el ciclo Otto y que $C_{V,m} = 5/2R$ para la mezcla de combustible-aire inicialmente a 298 K (la temperatura del reservorio frío). La mezcla se comprime en un factor de 8.0 en la etapa de compresión adiabática. ¿ Cuál es la máxima eficiencia teórica de este motor? ¿Cuánto aumentará la eficiencia si la ratio de compresión aumenta a 30? ¿Hay problemas en hacer esto?

P5.24 Un mol de $H_2O(l)$ se sobreenfría a 22.25°C a 1 bar de presión. La temperatura de congelación del agua a esta presión es 0.00°C. Se observa que la transformación $H_2O(l) \rightarrow H_2O(s)$ ocurre repentinamente. Calculando $\Delta S, \Delta S_{medio}$ y ΔS_{total}, verifique que esta transformación es espontánea a 22.25°C. Las capacidades caloríficas vienen dadas por $C_P(H_2O(l)) = 75.3$ J K^{-1} mol^{-1} y $C_P(H_2O(s)) = 37.7$ J K^{-1} mol^{-1}, y $\Delta H_{fusión} = 6.008$ kJ mol^{-1} a 0.00°C. Suponga que el medio está a 22.25°C. [Sugerencia: Consideremos los dos caminos a 1 bar: (a) H_2O(l, 22.25°C) $\rightarrow$ H_2O(s, 22.25°C) y (b) H_2O(l, 22.25°C) $\rightarrow$ H_2O(l, 0.00°C) $\rightarrow$ H_2O(s, 0.00°C) $\rightarrow$ H_2O(s, 22.25°C). Como S es una función de estado, ΔS debe ser la misma para ambos caminos.]

P5.25 Un aire acondicionado es un refrigerador con el interior de la casa actuando como reservorio frío y la atmósfera del exterior actuando de reservorio caliente. Suponga que un aire acondicionado consume 1.50×10^3 W de potencia eléctrica y que puede ser idealizado como un refrigerador Carnot reversible. Si el coeficiente de eficacia de este dispositivo es 2.50, ¿cuánto calor se puede extraer de una casa en un periodo de 24 horas?

P5.26 El interior de un refrigerador se mantiene, habitualmente a 277 K y el interior de un congelador se mantiene típicamente a 255 K. Si la temperatura de la habitación es 294 K, ¿en qué factor es más costoso extraer la misma cantidad de calor de un congelador que de un refrigerador? Suponga que es válido el límite teórico para la eficacia de un refrigerador reversible.

P5.27 La estación de generación de Chalk Point, Maryland, suministra potencia eléctrica al área de Washington, D.C. Las unidades 1 y 2 tienen una gran capacidad de generación, de 710 MW (megawatt). La presión del vapor es 25×10^6 Pa y la temperatura de salida del supercalentador (T_h) es 540°C. La temperatura de condensación (T_c) es 30.0°C.

a. ¿Cuál es la eficiencia de un motor Carnot reversible operando en esas condiciones?
b. Si la eficiencia del calentador es 91.2%, la eficiencia global de la turbina, que incluye la eficiencia de Carnot y su eficiencia mecánica, es 46.7%, y la eficiencia del generador es 98.4%, ¿Cuál es la eficiencia de la unidad de generación total? (Es necesario quitar otro 5% por las pérdidas de la planta.)
c. Una de las unidades de quemado de carbón produce 355 MW. ¿ Cuántas toneladas métricas (1 tonelada métrica = 1×10^6 g) de carbón por hora es preciso operar en esta unidad en su pico de salida si la entalpía de combustión del carbón es 29.0×10^3 kJ kg^{-1}?

P5.28 El flujo solar medio en la superficie de la Tierra es ~ 4.00 J cm^{-2} min^{-1}. En un colector solar sin focalización, la temperatura puede alcanzar el valor de 90.0°C. Una máquina térmica opera usando el colector como el reservorio caliente y un reservorio frío a 298 K. Calcule el área de colector necesaria para producir un caballo (1 hp = 746 watios). Suponga que el motor opera con la máxima eficiencia de Carnot.

P5.29 Un refrigerador opera por con motor de 0.25 hp (1 hp = 746 watios) . Si se mantiene el interior a 220°C y la temperatura ambiente es de 35°C, ¿cuál es la mayor fuga de calor (en watios) que se puede tolerar? Suponga que el coeficiente de eficacia es 75% del máximo valor teórico.

P5.30 Un motor eléctrico se usa para operar un refrigerador de Carnot con una temperatura interior de 0°C. El agua líquida a 0°C se sitúa en el refrigerador y se transforma en hielo a 0°C. Si la temperatura ambiente es 20°C, ¿qué masa de hielo se puede producir en un minuto por un motor de 0.25 hp que trabaja continuamente? Suponga que el refrigerador está perfectamente aislado y opera a la máxima eficiencia teórica.

P5.31 Calcule ΔS° para la reacción $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$ a 650 K. Omita en la expresión de las capacidades caloríficas dependientes de la temperatura los términos superiores a T^2/K^2.

Simulaciones, animaciones y problemas basados en la Web

W5.1 Se simula el ciclo de Carnot reversible con valores ajustables de $T_{caliente}$ y T_{fria} y se determinan ΔU, q y w para cada segmento y para cada ciclo. También se determina la eficiencia para cada ciclo.

CAPÍTULO 6

Equilibrio químico

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

En el capítulo previo desarrollamos criterios de espontaneidad de procesos arbitrarios. En este capítulo se discute la espontaneidad en el contexto de una mezcla reactiva de gases. Se introducen dos nuevas funciones de estado que expresan la espontaneidad solamente en términos de las propiedades del sistema. La energía de Helmholtz establece el criterio de espontaneidad para una reacción en un sistema cuyos estados inicial y final tienen los mismos valores de *V* y *T*. La energía de Gibbs establece el criterio de espontaneidad para una reacción en un sistema cuyos estados inicial y final tienen los mismos valores de *P* y *T*. Usando la energía de Gibbs se deduce una constante de equilibrio termodinámico, K_P, que predice las concentraciones de equilibrio de reactantes y productos en una mezcla de gases ideales reactivos. ■

6.1 La energía de Gibbs y la energía de Helmholtz

En el Capítulo 5, demostramos que la dirección del cambio espontáneo para un proceso se predice mediante $\Delta S + \Delta S_{medio} > 0$. En esta sección se usa este criterio de espotaneidad para deducir dos nuevas funciones de estado, las energías de Gibbs y Helmholtz. Esas nuevas funciones de estado proporcionan las bases de todas las discusiones posteriores sobre el equilibrio. La expresión fundamental que gobierna la espontaneidad es la desigualdad de Clausius [*véase* la Ecuación (5.33)], escrita en la forma

$$TdS \geq đq \tag{6.1}$$

La igualdad se satisface únicamente para procesos reversibles. Como $đq = dU - đw$,

$$TdS \geq dU - đw \quad \text{o igualmente,} \quad -dU + đw + TdS \geq 0 \tag{6.2}$$

Como se discute en la Sección 2.2, un sistema puede efectuar sobre el medio diferentes tipos de trabajo. Es particularmente útil distinguir entre trabajo de expansión, en el que el trabajo proviene de un cambio de volumen del sistema y el trabajo de no expansión. Reescribimos la Ecuación (6.2) como

$$-dU - P_{externa}\, dV + đw_{no\ expansión} + TdS \geq 0 \tag{6.3}$$

Esta ecuación expresa la condición de espontaneidad de un proceso arbitrario, en términos de los cambios en las funciones de estado *U, V, S* y *T*, así como las funciones dependientes del camino $P_{externa}dV$ y $w_{no\text{-}expansión}$.

Para conectar con la discusión de espontaneidad del Capítulo 5, consideremos un caso especial de la Ecuación (6.3). Para un sistema aislado, $w = 0$ y $dU = 0$. Por tanto la Ecuación (6.3) se reduce al familiar resultado deducido en la Sección 5.5:

$$dS \geq 0 \tag{6.4}$$

Generalmente, los químicos están más interesados en sistemas que interactúan con sus entornos que en sistemas aislados. Por tanto, el siguiente criterio que deducimos define equilibrio y espontaneidad para tales sistemas. Como hemos hecho en los Capítulos 1 a 5, es útil considerar transformaciones a temperatura, volumen o presión constante. *Nótese que T y P (o V) constantes no implica que esas variables sean constantes durante todo el proceso, sino mas bien que son las mismas para los estados inicial y final del proceso*.

Para procesos isotérmicos, $TdS = d(TS)$, y la Ecuación (6.3) se puede escribir de la siguiente forma:

$$-dU + TdS \geq -đw_{expansión} - đw_{no\ expansión} \text{ o lo que es igual,} \quad d(U - TS) \leq đw_{expansión} + đw_{no\ expansión} \tag{6.5}$$

La combinación de las funciones de estado $U - TS$, que tiene las unidades de energía, define una nueva función de estado que denominamos **energía de Helmholtz**, abreviadamente A. Usando esta definición, la condición general de espontaneidad para procesos isotérmicos es

$$dA \leq đw_{expansión} + đw_{no\ expansión} \tag{6.6}$$

Como la igualdad se aplica a transformaciones reversibles, la Ecuación (6.6) proporciona una vía para calcular el trabajo máximo que puede efectuar un sistema sobre el medio en un proceso isotérmico. El Problema Ejemplo 6.1 ilustra la utilidad de A para calcular el máximo trabajo disponible cuando ocurre una reacción química.

PROBLEMA EJEMPLO 6.1

Queremos construir una célula de combustible basada en la oxidación de un combustible hidrocarbonado. Los dos posibles combustibles son el metano y el octano. Calcule el máximo trabajo disponible en la combustión de esos dos hidrocarburos, por mol y por gramo a 298.15 K y 1 bar presión. Las entalpías estándar de combustión son $\Delta H^\circ_{combustión}(CH_4, g) = -891 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $\Delta H^\circ_{combustión}(C_8H_{18}, l) = -5471 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $S^\circ(C_8H_{18}, l) = 361.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ k}^{-1}$. Use los valores tabulados de S° en el Apéndice B para los cálculos. ¿Hay otros factores que se deberían tener en cuenta para decidir entre estos dos combustibles?

Solución

Las reacciones de combustión son

$$\text{Metano: } CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$$

$$\text{Octano: } C_8H_{18}(l) + 25/2\ O_2(g) \rightarrow 8CO_2(g) + 9H_2O(l)$$

$$\Delta A^\circ_{metano} = \Delta U^\circ_{combustión}(CH_4, g) - T\begin{pmatrix} S^\circ(CO_2, g) + 2S^\circ(H_2O, l) - S^\circ(CH_4, g) \\ -2S^\circ(O_2, g) \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned}
\Delta A^\circ_{metano} &= \Delta H^\circ_{combustión}(CH_4, g) \\
&\quad -\Delta nRT - T(S^\circ(CO_2, g) + 2S^\circ(H_2O, l) - S^\circ(CH_4, g) - 2S^\circ(O_2, g)) \\
&= -891 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} + 2 \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298.15 \text{ K} \\
&\quad -298.15 \text{ K} \times \begin{pmatrix} 213.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + 2 \times 70.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ -186.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} - 2 \times 205.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{pmatrix} \\
&= -814 \text{ kJ mol}^{-1}
\end{aligned}$$

$$\Delta A^\circ_{octano} = \Delta U^\circ_{combustión}(C_8H_{18},l) \\ -T\left(8S^\circ(CO_2,g)+9S^\circ(H_2O,l)-S^\circ(C_8H_{18},l)-\frac{25}{2}S^\circ(O_2,g)\right)$$

$$\Delta A^\circ_{octano} = \Delta H^\circ_{combustión}(C_8H_{18},l)-\Delta nRT \\ -T\left(8S^\circ(CO_2,g)+9S^\circ(H_2O,l)-S^\circ(C_8H_{18},l)-\frac{25}{2}S^\circ(O_2,g)\right) \\ = -5471\times10^3\,\text{J mol}^{-1}+\frac{9}{2}\times8.314\ \text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}\times298.15\ \text{K} \\ -298.15\ \text{K}\times\begin{pmatrix}8\times213.8\ \text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}+9\times70.0\ \text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1} \\ -\ 361.1\ \text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}-\dfrac{25}{2}\times205.2\ \text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}\end{pmatrix} \\ = -5285\,\text{kJ mol}^{-1}$$

Por cada mol, el octano (peso molecular 114.25 g mol^{-1}) es capaz de producir 6.5 veces más trabajo que el metano (peso molecular 16.04 g mol^{-1}). Sin embargo, por gramo, el metano y el octano son casi iguales en capacidad de producción de trabajo (250.6 kJ g^{-1} frente 246.3 kJ g^{-1}). Podríamos elegir octano, porque se puede almacenar líquido a la presión atmosférica. En contraste se necesita un tanque presurizado para almacenar metano líquido a 298.15 K.

Al discutir la energía de Helmholtz, $dT = 0$ fue la única restricción que se aplicó. Ahora aplicamos la restricción adicional de un proceso a volumen constante, $dV = 0$. Si en la transformación sólo es posible trabajo de expansión, entonces $đw_{expansión} = 0$, debido a que $dV = 0$. En este caso, la condición que define la espontaneidad y el equilibrio viene a ser

$$dA \leq 0 \tag{6.7}$$

La condición de espontaneidad a T y V constantes adopta una forma simple usando la energía de Helmholtz en lugar de la entropía, si no es posible trabajo de no expansión.

Usualmente se estudian las reacciones químicas más en condiciones de presión constante que a volumen constante. Por tanto, vamos a considerar ahora la condición de espontaneidad de una transformación isotérmica que tiene lugar a presión constante, $P = P_{externa}$. A presión y temperatura constantes, $PdV = d(PV)$ y $TdS = d(TS)$. En este caso, la Ecuación (6.3) se puede reescribir en la forma

$$d(U+PV-TS) = d(H-TS) \leq đw_{no\ expansión} \tag{6.8}$$

La combinación de las funciones de estado H - TS, que tiene unidades de energía, define una nueva función de estado llamada **energía de Gibbs**, abreviadamente G. Usando la energía de Gibbs, la condición de espontaneidad y equilibrio para un proceso isotérmico a presión constante es

$$dG \leq đw_{no\ expansión} \tag{6.9}$$

Para un proceso reversible, vale la igualdad, y el cambio de la energía de Gibbs es una medida del máximo trabajo de no expansión que se puede producir en la transformación. Si la transformación se lleva a cabo en una vía tal que no es posible trabajo de no expansión, la condición de espontaneidad y equilibrio es

$$dG \leq 0 \tag{6.10}$$

¿Cuál es la ventaja de usar las funciones de estado G y A como criterio de espontaneidad en lugar de la entropía? La desigualdad de Clausius se puede escribir en la forma

$$dS - \frac{đq}{T} \geq 0 \tag{6.11}$$

Debido a que, como mostramos en la Sección 5.8, $dS_{ambiente} = -đq/T$, la desigualdad de Claussius es equivalente a la condición de espontaneidad:

$$dS + dS_{ambiente} \geq 0 \tag{6.12}$$

Introduciendo G y A, las condiciones fundamentales para la espontaneidad no han cambiado. Sin embargo, G y A se expresan solamente en términos de las variables macroscópicas de estado del sistema. Al introducir G y A no es necesario considerar explícitamente el entorno. Basta el conocimiento de ΔG y ΔA para predecir la dirección del cambio natural.

Además de definir la condición de espontaneidad, la Ecuación (6.9) es muy útil debido a que permite calcular el **trabajo de no expansión máximo** que se puede producir en una transformación química. Una aplicación importante de esta ecuación es calcular el trabajo eléctrico producido en una reacción en una célula electroquímica o célula de combustible como se mostró en el Problema Ejemplo 6.2. Este tópico se discutirá en detalle en el Capítulo 11. La corriente redox que fluye entre las dos semicélulas se usa para efectuar trabajo. En contraste no es posible trabajo de no expansión en el proceso de combustión convencional, tal como el de un motor de automóvil.

PROBLEMA EJEMPLO 6.2

Calcule el trabajo de no expansión máximo que se puede producir en las reacciones de oxidación en una célula de combustión del Problema Ejemplo 6.1.

Solución

$$\Delta G^{\circ}_{metano} = \Delta H^{\circ}_{combustión}(CH_4, g) - T\begin{pmatrix} S^{\circ}(CO_2, g) + 2S^{\circ}(H_2O, l) - S^{\circ}(CH_4, g) \\ -2S^{\circ}(O_2, g) \end{pmatrix}$$

$$= -891 \times 10^3 \text{J mol}^{-1} - 298.15\,\text{K}$$

$$\times (213.8\ \text{J K}^{-1} + 2 \times 70.0\ \text{J K}^{-1} - 186.3\ \text{J K}^{-1} - 2 \times 205.2\ \text{J K}^{-1})$$

$$= -818\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G^{\circ}_{octano} = \Delta H^{\circ}_{combustión}(C_8H_{18}, l)$$

$$-T\left(8S^{\circ}(CO_2, g) + 9S^{\circ}(H_2O, l) - S^{\circ}(C_8H_{18}, l) - \frac{25}{2}S^{\circ}(O_2, g)\right)$$

$$= -5471 \times 10^3 \text{J mol}^{-1} - 298.15\,\text{K} \times \begin{pmatrix} 8 \times 213.8\ \text{J K}^{-1} + 9 \times 70.0\ \text{J K}^{-1} \\ -\ 361.1\ \text{J K}^{-1} - \frac{25}{2} \times 205.2\ \text{J K}^{-1} \end{pmatrix}$$

$$= -5296\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Compare este resultado con el del Problema Ejemplo 6.1. ¿Qué se puede concluir acerca de las cantidades relativas de trabajo de expansión y no expansión disponible en esas reacciones ?

Es útil comparar, usando la misma reacción química, el trabajo disponible que se puede efectuar mediante un motor de calor reversible, con el trabajo eléctrico efectuado por una célula de combustible electroquímica. En el motor de calor reversible, el trabajo máximo disponible es el producto del calor extraído del reservorio caliente por la eficiencia del motor de calor. Consideremos un motor de calor con $T_{caliente} = 600$ K y $T_{frío} = 300$ K, que tiene una eficiencia de 0.50 y hacemos $q_{caliente} = \Delta H^0_{combustión}$. Para estos valores el trabajo máximo disponible en un motor de calor es el 54% del disponible en una célula de combustible electroquímica para la combustión del metano. El correspondiente valor para el octano es 52%. ¿Por qué son estos valores menores que

100%? Si las reacciones de oxidación del Problema ejemplo 6.1 se pueden llevar a cabo como reacciones redox usando dos semicélulas separadas, el trabajo eléctrico se puede obtener directamente y convertirlo en trabajo mecánico. Todas las formas de trabajo se pueden convertir, teóricamente (pero no prácticamente), a otras formas de trabajo con una eficiencia del 100%. Sin embargo si la energía química se convierte en calor, quemando el combustible hidrocarbonado y el calor es subsecuentemente convertido en trabajo usando el motor de calor, la eficiencia es menor del 100%, tal como discutimos en la Sección 5.2. Está claro, a partir de esta comparación, por qué se han efectuado considerables esfuerzos de investigación y desarrollo en células de combustible.

Después de esta discusión sobre la utilidad de G para predecir el trabajo de no expansión máximo disponible a partir de una reacción química, enfocamos el uso de G para determinar la dirección del cambio espontáneo. Para cambios macroscópicos a P y T constantes, en que no es posible trabajo de no expansión, la condición de espontaneidad es $\Delta G < 0$ donde

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{6.13}$$

Nótese que hay dos contribuciones a ΔG que determinan si una transformación química isotérmica es espontánea. Hay una contribución energética, ΔH, y una contribución entrópica, $T\Delta S$. La Ecuación (6.13) nos permite obtener las siguientes conclusiones:

- La contribución entrópica a ΔG es mayor para elevadas temperaturas.
- Una transformación química es siempre espontánea si $\Delta H < 0$ (una reacción exotérmica) y $\Delta S > 0$.
- Una transformación química nunca es espontánea si $\Delta H > 0$ (una reacción endotérmica) y $\Delta S < 0$.
- En los demás casos, las magnitudes relativas de ΔH y $T\Delta S$ determinan si la transformación química es espontánea.

Similarmente, para cambios macroscópicos a V y T constantes en los que no es posible trabajo de no expansión, la condición de espontaneidad es $\Delta A < 0$, donde

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \tag{6.14}$$

De nuevo, dos contribuciones determinan si una transformación química es espontánea: ΔU es una contribución energética, y $T\Delta S$ es una contribución entrópica a ΔA. Se pueden extraer las mismas conclusiones de esta ecuación que las relacionadas anteriormente, sustituyendo U por H.

6.2 Las formas diferenciales de U, H, A y G

Hasta ahora, hemos definido las funciones de estado U, H, A, y G. En esta Sección discutimos cómo dependen esas funciones de las variables del sistema macroscópico. Para ello, desarrollamos las formas diferenciales dU, dH, dA y dG. Partiendo de las definiciones

$$\begin{aligned} H &= U + PV \\ A &= U - TS \\ G &= H - TS = U + PV - TS \end{aligned} \tag{6.15}$$

se pueden obtener las siguientes diferenciales totales:

$$dU = TdS - PdV \tag{6.16}$$
$$dH = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP \tag{6.17}$$
$$dA = TdS - PdV - TdS - SdT = -SdT - PdV \tag{6.18}$$
$$dG = TdS + VdP - TdS - SdT = -SdT + VdP \tag{6.19}$$

Estas formas diferenciales expresan la energía interna como *U(S,V)*, la entalpía como *H(S,P)*, la energía de Helmholtz como *A(T,V)*, y la energía de Gibbs como *G(T,P)*. Pese a que se pueden usar otras combinaciones de variables, se usan esas **variables naturales** porque las expresiones diferenciales son compactas.

¿Qué información se puede obtener de las expresiones diferenciales de las Ecuaciones (6.16) a (6.19)? Como *U, H, A* y *G* son funciones de estado, se pueden formular dos expresiones equivalentes diferentes tal como la escrita para dU:

$$dU = TdS - PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \tag{6.20}$$

Para que la Ecuación (6.20) sea válida, los coeficientes de dS y dV en ambos miembros de la ecuación, deben ser iguales. Aplicando este razonamiento a las Ecuaciones (6.16) a (6.19), se obtienen las siguientes expresiones:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \tag{6.21}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \tag{6.22}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \tag{6.23}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \tag{6.24}$$

Estas expresiones establecen cómo varían *U, H, A* y *G* con sus variables naturales. Por ejemplo, como *T* y *V* siempre tienen valores positivos, la Ecuación (6.22) establece cómo aumenta *H* cuando aumentan la entropía o la presión del sistema. Discutimos cómo usar estas relaciones para los cambios macroscópicos de las variables del sistema en la Sección 6.4.

Hay también una segunda forma en la que pueden usarse las Ecuaciones (6.16) a (6.19). A partir de la Sección 3.1, sabemos que debido a que dU es una diferencial exacta:

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U(S,V)}{\partial S}\right)_V\right)_S = \left(\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U(S,V)}{\partial V}\right)_S\right)_V$$

Aplicando la condición de que el orden de diferenciación en las segundas derivadas parciales mixtas es irrelevante para las Ecuaciones (6.16) a (6.19), obtenemos las cuatro siguientes **relaciones de Maxwell**:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \tag{6.25}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \tag{6.26}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa} \tag{6.27}$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V\beta \tag{6.28}$$

Las Ecuaciones (6.25) y (6.26) se refieren a derivadas parciales a *S* constante. ¿Qué condiciones se deben satisfacer en una transformación a entropía constante? Como $dS = đq_{reversible}/T$, una transformación a entropía constante se refiere a un proceso adiabático reversible.

Se han deducido las relaciones de Maxwell usando solamente la propiedad de que *U, H, A* y *G* son funciones de estado. Esas cuatro relaciones son extremadamente útiles

para transformar derivadas parciales aparentemente oscuras en otras derivadas parciales que se pueden medir directamente. Por ejemplo, esas relaciones se pueden usar para expresar U, H y las capacidades caloríficas solamente en términos de cantidades medibles, tales como κ, β y las variables de estado P, V y T según se detalla en la Sección suplemento 6.15.

6.3 La dependencia de las energías de Gibbs y Helmholtz con P, V y T

Las funciones de estado A y G son particularmente importantes para los químicos, debido a su papel para la determinación de la dirección del cambio espontáneo en una mezcla de reacción. Por tanto, es importante saber cómo cambia A con T y V, y cómo cambia G con T y P. Como la mayor parte de las reacciones de interés para los químicos tienen lugar a presión constante, más que a volumen constante, le dedicamos más espacio a las propiedades de G que a las de A.

Comenzamos preguntándonos cómo cambia A con T y V. A partir de la Sección 6.2,

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \tag{6.29}$$

donde S y P siempre toman valores positivos. Por tanto, se puede formular el enunciado general de que la energía de Helmholtz de una sustancia pura disminuye conforme crece bien el volumen bien la temperatura.

Procedemos de forma análoga con la energía de Gibbs. A partir de la Sección 6.2, Ecuación (6.24), tenemos

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

Mientras que la energía de Gibbs disminuye al aumentar la temperatura, aumenta con la presión.

¿Se puede usar la Ecuación (6.24) para calcular los cambios de G con los cambios macroscópicos de las variables T y P? Para hacer eso, cada una de las variables se considera separadamente. El cambio total de G conforme varían ambas T y P, es la suma de las contribuciones por separado. Esto ocurre debido a que G es una función de estado. Primeramente discutimos el cambio de G con P.

Para un cambio macroscópico de P a T constante, la segunda expresión de la Ecuación (6.24) se integra a T constante:

$$\int_{P^\circ}^{P} dG = G(T,P) - G^\circ(T,P^\circ) = \int_{P^\circ}^{P} V dP \tag{6.30}$$

donde hemos elegido que la presión inicial sea la presión del estado estándar, $P^\circ = 1$ bar. Esta ecuación toma diferentes formas para líquidos y sólidos y para gases. Para líquidos y sólidos el volumen, en buena aproximación, es independiente de P en un rango limitado de P, de modo que

$$G(T,P) = G^\circ(T,P^\circ) + \int_{P^\circ}^{P} V dP \approx G^\circ(T,P^\circ) + V(P - P^\circ) \tag{6.31}$$

En contraste, el volumen de un sistema gaseoso cambia apreciablemente con la presión. Al calcular el cambio de G_m con P a T constante, cualquier camino que conecte los mismos estados inicial y final da el mismo resultado. Eligiendo el camino reversible y suponiendo comportamiento de gas ideal,

$$G(T,P) = G^\circ(T) + \int_{P^\circ}^{P} V dP = G^\circ(T) + \int_{P^\circ}^{P} \frac{nRT}{P'} dP' = G^\circ(T) + nRT \ln \frac{P}{P^\circ} \tag{6.32}$$

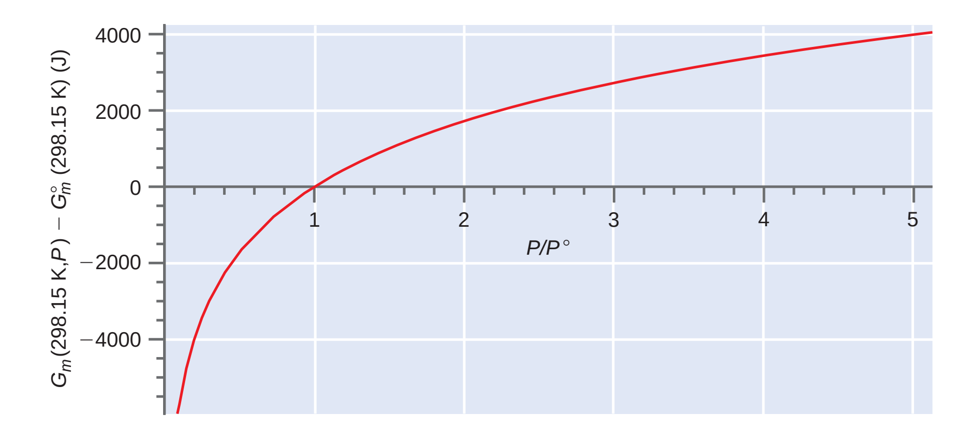


FIGURA 6.1
Energía molar de Gibbs de un gas ideal relativa al valor de su estado estándar en función de la presión a 298.15 K.

En la Figura 6.1 se muestra la dependencia funcional de la energía de Gibbs, G_m, con P para un gas ideal, donde G_m se aproxima a menos infinito conforme la presión tiende a cero. Esto es consecuencia de la dependencia con el volumen de S, discutida en la Sección 5.5, $\Delta S = nR\ln(V_f/V_i)$ a T constante. Conforme $P \to 0$, $V \to \infty$. Debido a que el volumen disponible para una molécula de gas se maximiza conforme $V \to \infty$, encontramos que $S \to \infty$, conforme $P \to 0$. Por tanto, $G = H - TS \to -\infty$ en este límite. A continuación discutimos la convención utilizada en la asignación de valores a las energías de Gibbs molares del estado estándar.

No es, generalemente, necesario asignar valores a G_m°, debido a que a partir del experimento se pueden obtener sólo diferencias de la energía de Gibbs, en lugar de valores absolutos. Sin embargo, en orden a discutir el potencial químico en la Section 6.4, es útil introducir una convención que permita asignar valores numéricos a G_m°. Con el convenio de la Sección 4.2 que establece $H_m^\circ = 0$ para un elemento en su estado estándar y 298.15 K,

$$G_m^\circ = H_m^\circ - TS_m^\circ = -TS_m^\circ \tag{6.33}$$

para un *elemento* puro en su estado estándar a 1 bar y 298.15 K. Para obtener una expresión para G_m° para un *compuesto* puro en su estado estándar, consideremos ΔG° para la reacción de formación. Recordemos que en el segundo miembro de la reacción de formación, aparece 1 mol del producto y en el primer miembro solamente aparecen elementos en sus estados estándar:

$$\Delta G_f^\circ = G_{m,producto}^\circ + \sum_i v_i G_{m,reactante\ i}^\circ \tag{6.34}$$

$$G_{m,producto}^\circ = \Delta G_f^\circ + \sum^{\substack{elementos\\sólo}} v_i TS_{m,i}^\circ$$

donde los v_i son los coeficientes estequiométricos de los reactantes elementales en la reacción de formación ajustada, todos con signo negativo. Nótese que este resultado difiere del correspondiente valor de la entalpía, $H_m^\circ = \Delta H_f^\circ$. Los valores de G_m° obtenidos de esta forma se llaman energías de Gibbs molares convencionales[1]. Este formalismo se ilustra en el Problema Ejemplo 6.3.

PROBLEMA EJEMPLO 6.3

Calcule la energía de Gibbs molar convencional de (a) Ar(g) y (b) H_2O(l) a 1 bar y 298.15 K.

Solución

a. Como Ar(g) es un elemento en su estado estándar en esas condiciones, $H_m^\circ = 0$ y $G_m^\circ = H_m^\circ - TS_m^\circ = -TS_m^\circ = -298.15\ \text{K} \times 154.8\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} = -4.617\ \text{kJ mol}^{-1}$.

[1] Notemos que esta convención no es única. Algunos autores hacen $H_m^\circ = G_m^\circ = 0$ para todos los elementos en su estado estándar a 298.15 K. Con esta convención, para un compuesto en su estado estándar $G_m^\circ = \Delta G_f^\circ$.

b. La reacción de formación del $H_2O(l)$ es $H_2(g) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$

$$G^\circ_{m,producto} = \Delta G^\circ_f(producto) + \sum_i^{\substack{elementos\\sólo}} \nu_i T S^\circ_{m,i}$$

$$G^\circ_m(H_2O,\ l) = \Delta G^\circ_f(H_2O,\ l) - \left[TS^\circ_m(H_2,\ g) + \frac{1}{2}TS^\circ_m(O_2,\ g)\right]$$

$$= -237.1\ \text{kJ mol}^{-1} - 298.15\ \text{K} \times \left[\begin{matrix} 130.7\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} + \frac{1}{2} \\ \times 205.2\ \text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}\end{matrix}\right]$$

$$= -306.6\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Estos cálculos dan G°_m a 298.15 K. Para calcular la energía de Gibbs molar convencional a otra temperatura se discute a continuación la ecuación de Gibbs–Helmholtz.

Vamos a investigar la dependencia de G con T. Como veremos en la Sección siguiente, la constante de equilibrio termodinámico, K, está relacionada con G/T. Por tanto, es más útil obtener una expresión para la dependencia con la temperatura de G/T, que para la dependencia con la temperatura de G. La dependencia de G/T con la temperatura viene dada por

$$\left(\frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{G}{T^2} = -\frac{S}{T} - \frac{G}{T^2} = -\frac{G+TS}{T^2} = -\frac{H}{T^2} \tag{6.35}$$

Este resultado se conoce como ecuación de Gibbs–Helmholtz. Como

$$\frac{d(1/T)}{dT} = -\frac{1}{T^2}$$

la **ecuación de Gibbs–Helmholtz** puede escribirse también en la forma

$$\left(\frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial \frac{1}{T}}\right) = \left(\frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial T}\frac{dT}{d\left(\frac{1}{T}\right)}\right)_P = -\frac{H}{T^2}(-T^2) = H \tag{6.36}$$

La ecuación precedente se aplica también al cambio de G y H asociados con un proceso tal como una reacción química, en la que G pasa a ser ΔG. Integrando la Ecuación (6.36) a P constante,

$$\int_{T_1}^{T_2} d\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta H\ d\left(\frac{1}{T}\right) \tag{6.37}$$

$$\frac{\Delta G(T_2)}{T_2} = \frac{\Delta G(T_1)}{T_1} + \Delta H(T_1)\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Se ha supuesto en la segunda ecuación que ΔH es independiente de la T en el intervalo de temperatura de interés. Si no es este el caso, la integral debe evaluarse numéricamente, usando los valores tabulados de ΔH°_f y las expresiones de $C_{P,m}$ para reactantes y productos.

PROBLEMA EJEMPLO 6.4

Los valores de ΔG_f° y ΔH_f° para el Fe(g) a 298.15 K es 370.7 kJ mol^{-1}y 416.3 kJ mol^{-1}, respectivamente. Suponiendo que ΔH_f° es constante en el intervalo 250 – 400 K, calcule ΔG_f° para Fe(g) a 400 K.

Solución

$$\Delta G_f^\circ(T_2) = T_2\left[\frac{\Delta G_f^\circ(T_1)}{T_1} + \Delta H_f^\circ(T_1)\times\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right]$$

$$= 400\text{ K}\times\left[\begin{array}{l}\dfrac{370.7\times10^3\text{ J mol}^{-1}}{298.15\text{ K}} + 416.3\times10^3\text{ J mol}^{-1} \\ \times\left(\dfrac{1}{400\text{ K}} - \dfrac{1}{298.15\text{ K}}\right)\end{array}\right]$$

$$\Delta G_f^\circ(400\text{ K}) = 355.1\text{ kJ mol}^{-1}$$

En la Sección 6.12 se llevan a cabo cálculos similares, relacionando la dependencia con la temperatura de la constante de equilibrio y la entalpía de reacción.

6.4 La energía de Gibbs de una mezcla de reacción

Hasta ahora hemos limitado la discusión a sistemas de composición fija. El hecho de que los reactantes se consuman y los productos se generen en las reacciones químicas requiere que se revisen las expresiones derivadas para las funciones de estado, tales como U, H, S, A y G para incluir estos cambios de composición. Centramos la siguiente discusión en G. Para una mezcla de reacción conteniendo las especies 1, 2, 3, … G no sólo es función de las variables T y P. Como depende del número de moles de cada especie, G se escribe en la forma $G = G(T, P, n_1, n_2, n_3, \ldots)$. La diferencial total, dG es

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_1,n_2\ldots} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_1,n_2\ldots} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2\ldots} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1\ldots} dn_2 + \ldots \tag{6.38}$$

Nótese que si la concentración de todas las especies es constante, todas las $dn_i = 0$, y la Ecuación (6.38) se reduce a la Ecuación (6.19).

La Ecuación (6.38) se puede simplificar definiendo el **potencial químico**, μ_i, como

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j\neq n_i} \tag{6.39}$$

Es importante verificar que pese a que μ_i se define matemáticamente en términos de un cambio infinitesimal en la cantidad dn_i de la especie i, el potencial químico μ_i es el cambio de la energía de Gibbs por mol de sustancia i añadida a *concentración constante*. Estos dos requisitos no son contradictorios. Para mantener la concentración constante, se añade un mol de la sustancia i a un gran tanque conteniendo muchos moles de las distintas especies. En este caso, la pendiente de una representación de G versus n_i es la misma si toma la forma diferencial $(\partial G/\partial n_i)_{P,T,n_j\neq n_i}$, donde $dn_i \to 0$, o la relación $(\Delta G/\Delta n_i)_{P,T,n_j\neq n_i}$, donde Δn_i es 1 mol. Usando la notación de la Ecuación (6.39), la Ecuación (6.38) puede escribirse como sigue:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_1,n_2...} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_1,n_2...} dP + \sum_i \mu_i dn_i \tag{6.40}$$

Ahora imaginemos que integramos la Ecuación (6.40) a composición constante y a T y P constantes desde un tamaño infinitesimal del sistema donde $n_i \to 0$ y, por tanto, $G \to 0$ hasta un tamaño macroscópico en que la energía de Gibbs tiene el valor G. Como T y P son constantes, los dos primeros términos de la Ecuación (6.40) no contribuyen a la integral. Como la composición es constante, μ_i es constante,

$$\int_0^G dG' = \sum_i \mu_i \int_0^{n_i} dn'_i \tag{6.41}$$

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

Nótese que como μ_i depende del número de moles de cada especie presente, es función de la concentración. Si el sistema consta de una única sustancia pura A, $G = n_A G_{m,A}$ debido a que G es una cantidad extensiva. Aplicando la Ecuación (6.39),

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial \left[n_A G_{m,A}\right]}{\partial n_A}\right)_{P,T} = G_{m,A}$$

mostrando que μ_A es igual a la energía de Gibbs molar de A *para una sustancia pura*. Sin embargo, como veremos después, este enunciado no es cierto para mezclas.

¿Por qué μ_i se llama potencial químico de la especie i? Se puede comprender suponiendo que el potencial químico para la especie i tiene los valores μ_i^I en la región I, y μ_i^{II} en la región II de una mezcla dada, con $\mu_i^I > \mu_i^{II}$. Si se transportan dn_i moles de la especie i de la región I a la región II, a T y P constantes, el cambio en G viene dado por

$$dG = -\mu_i^I dn_i + \mu_i^{II} dn_i = (\mu_i^{II} - \mu_i^I) dn_i < 0 \tag{6.42}$$

Como $dG < 0$, este proceso es espontáneo. *Para unas especies dadas, el transporte ocurrirá espontáneamente desde la región de alto potencial químico a la de bajo potencial químico. El flujo de material continuará hasta que el potencial químico tenga el mismo valor en todas las porciones de la mezcla*. Nótese la analogía entre este proceso y el flujo de masa en un potencial gravitacional o el flujo de carga en un potencial electrostático. Por tanto, el término potencial químico es apropiado.

En esta discusión, hemos definido un criterio adicional de equilibrio en una mezcla multicomponente: *en el equilibrio, el potencial químico de cada especie individual es el mismo en toda la mezcla*.

6.5 La energía de Gibbs de un gas en una mezcla

En esta y en la siguiente Sección, las condiciones para el equilibrio en una mezcla de gases ideales se deduce en términos de μ_i de los constituyentes químicos. Mostraremos que las presiones parciales de todos los constituyentes de la mezcla están relacionados mediante la constante de equilibrio termodinámico, K_P. Consideremos en primer lugar el sistema simple consistente en dos volúmenes separados por una membrana semipermeable, como se muestra en la Figura 6.2. En la parte izquierda, el gas consta solamente de H_2 puro. En la parte derecha, el H_2 está presente como un constituyente de una mezcla. La membrana permite únicamente el paso de H_2 en ambas direcciones.

Una vez que se ha alcanzado el equilibrio con respecto a la concentración de H_2 en todo el sistema, la presión del hidrógeno es la misma en ambos lados de la membrana y

$$\mu_{H_2}^{puro} = \mu_{H_2}^{mezcla} \tag{6.43}$$

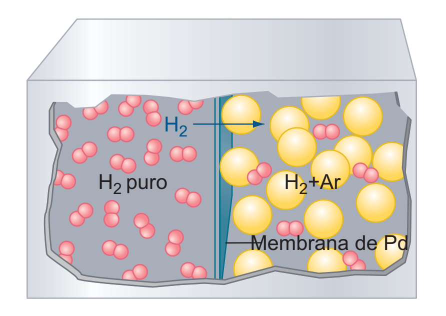


FIGURA 6.2
Un sistema aislado que consta de dos subsistemas. H_2 gas puro esta presente a la izquierda de la membrana de paladio que es permeable al H_2, pero no al argon. En el subsistema de la derecha de la membrana el H_2 está contenido en una mezcla con Ar.

Recordamos de la Sección 6.3 que la energía de Gibbs molar de un gas ideal puro depende de su presión según $G(T,P) = G^\circ(T) + nRT\ln(P/P^\circ)$. Para una sustancia pura, i, $\mu_i = G_{m,i}$. Por tanto, la Ecuación (6.43) se puede escribir en la forma

$$\mu_{H_2}^{puro}(T,P_{H_2}) = \mu_{H_2}^\circ(T) + RT\ln\frac{P_{H_2}}{P^\circ} = \mu_{H_2}^{mezcla}(T,P_{H_2}) \quad (6.44)$$

El potencial químico de un gas en una mezcla depende logarítmicamente de su presión parcial. La Ecuación (6.44) es aplicable a cualquier mezcla, no sólo a aquellas en las que hay una apropiada membrana semipermeable. Por tanto generalizamos la discusión refiriéndonos a una componente de la mezcla como A.

La presión parcial de la especie A en la mezcla de gases, P_A, se puede expresar en términos de x_A, su fracción molar en la mezcla, y la presión total, P:

$$P_A = x_A P \quad (6.45)$$

Usando esta relación, la Ecuación (6.44) se transforma en

$$\mu_A^{mezcla}(T,P) = \mu_A^\circ(T) + RT\ln\frac{P}{P^\circ} + RT\ln x_A \quad (6.46)$$

$$= \left(\mu_A^\circ(T) + RT\ln\frac{P}{P^\circ}\right) + RT\ln x_A \quad \text{o}$$

$$\mu_A^{mezcla}(T,P) = \mu_A^{puro}(T,P) + RT\ln x_A$$

Como $\ln x_A < 0$, el potencial químico de un gas en una mezcla es menor que el de un gas puro si P es la misma para la sustancia pura que para la mezcla. Como la materia fluye desde la región de alto a la de bajo potencial químico, un gas puro, inicialmente separado por una barrera de una mezcla a la misma presión, fluye hacia la mezcla cuando se quita la barrera. Esto demuestra que la mezcla de gases a presión constante es un proceso espontáneo.

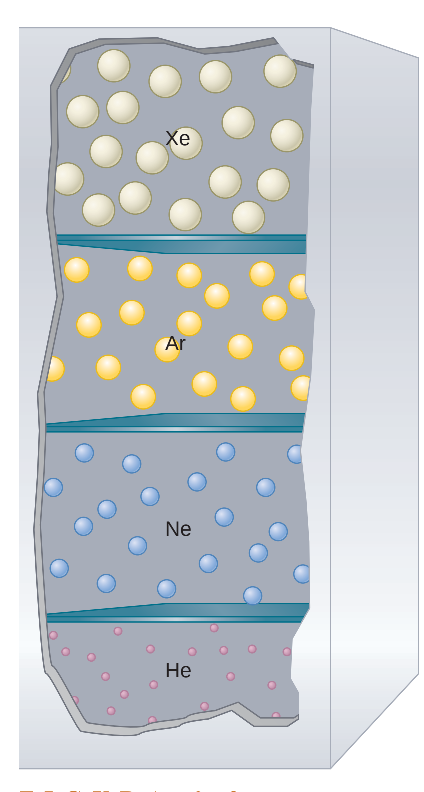


FIGURA 6.3
Un sistema aislado que consiste en cuatro subsistemas separados que contienen He, Ne, Ar y Xe, cada uno de ellos a la presión de 1 bar. Las barreras que separan estos subsistemas se pueden quitar, dando lugar a la mezcla.

6.6 Cálculo de la energía de Gibbs de mezcla para gases ideales

En la Sección previa demostramos que la mezcla de gases es un proceso espontáneo. A continuación obtenemos una relación cuantitativa entre ΔG_{mezcla} y la fracción molar de los constituyentes de la mezcla. Consideremos el sistema mostrado en la Figura 6.3. Los cuatro compartimentos contienen los gases He, Ne, Ar y Xe a la misma temperatura y presión. Los volúmenes de los cuatro compartimentos son diferentes. Para calcular ΔG_{mezcla}, debemos comparar G para el estado inicial, mostrado en la Figura 6.3 y el estado final. Para el estado inicial, en el que tenemos cuatro sustancias puras separadas,

$$G_i = G_{He} + G_{Ne} + G_{Ar} + G_{Xe} = n_{He}G_{He}^\circ + n_{Ne}G_{Ne}^\circ + n_{Ar}G_{Ar}^\circ + n_{Xe}G_{Xe}^\circ \quad (6.47)$$

Para el estado final en el que los cuatro componentes están dispersos en la mezcla, a partir de la Ecuación (6.46),

$$G_f = n_{He}(G_{He}^\circ + RT\ln x_{He}) + n_{Ne}(G_{Ne}^\circ + RT\ln x_{Ne}) + n_{Ar}(G_{Ar}^\circ + RT\ln x_{Ar}) + n_{Xe}(G_{Xe}^\circ + RT\ln x_{Xe}) \quad (6.48)$$

La energía de Gibbs de mezcla es G_f - G_i o

$$\Delta G_{mezcla} = RTn_{He}\ln x_{He} + RTn_{Ne}\ln x_{Ne} + RTn_{Ar}\ln x_{Ar} + RTn_{Xe}\ln x_{Xe} = RT\sum_i n_i\ln x_i = nRT\sum_i x_i\ln x_i \quad (6.49)$$

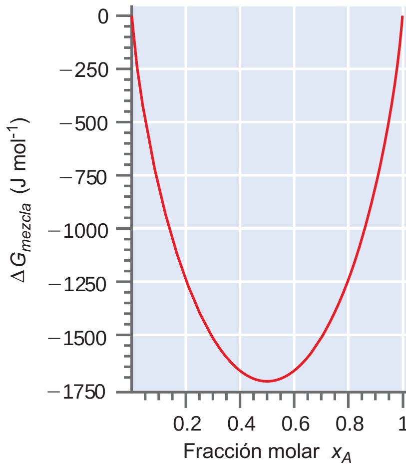


FIGURA 6.4
La energía de Gibbs de mezcla de los gases ideales A y B en función de x_A, con $n_A + n_B = 1$ y $T = 298.15$ K.

Nótese que como cada término de la última expresión de la Ecuación (6.49) es negativo, $\Delta G_{mezcla} < 0$. Por tanto, la mezcla es un proceso espontáneo a T y P constantes.

La Ecuación (6.49) nos permite calcular el valor de ΔG_{mezcla} para cualquier serie dada de fracciones molares x_i. Es fácil visualizar gráficamente el resultado para una mezcla binaria de las especies A y B. Para simplificar la notación, hacemos $x_A = x$, así que $x_B = 1 - x$. Entonces

$$\Delta G_{mezcla} = nRT\left[x \ln x + (1-x)\ln(1-x)\right] \tag{6.50}$$

En la Figura 6.4 se muestra una representación de ΔG_{mezcla} frente a x para una mezcla binaria. Nótese que ΔG_{mezcla} es cero para $x_A = 0$ y $x_A = 1$ porque solamente las sustancias puras están presentes en esos límites. También, ΔG_{mezcla} tiene un mínimo para $x_A = 0.5$, porque hay una disminución máxima de G que deriva de la dilución de ambos A y B, cuando A y B están presentes en cantidades iguales.

La entropía de mezcla se puede calcular a partir de la Ecuación (6.49):

$$\Delta S_{mezcla} = -\left(\frac{\partial \Delta G_{mezcla}}{\partial T}\right)_P = -nR\sum_i x_i \ln x_i \tag{6.51}$$

Como se muestra en la Figura 6.5, la entropía de mezcla es mayor para $x_A = 0.5$. ¿Qué hay junto al incremento de entropía? Cada uno de los dos componentes de la mezcla se expande desde su volumen inicial al mismo volumen final. Por tanto, ΔS_{mezcla} proviene puramente de la dependencia de S con V a T constante ,

$$\Delta S = R\left(n_A \ln \frac{V_f}{V_{iA}} + n_B \ln \frac{V_f}{V_{iB}}\right) = R(nx_A \ln \frac{1}{x_A} + nx_B \ln \frac{1}{x_B}) = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

si ambos componentes y la mezcla están a la misma presión.

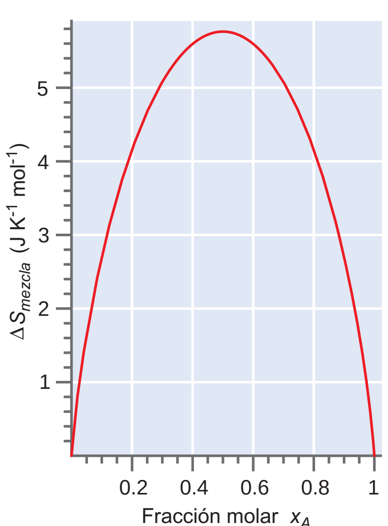


FIGURA 6.5
La entropía de mezcla de los gases ideales A y B en función de la fracción molar del componente A a 298.15 K, con $n_A + n_B = 1$.

PROBLEMA EJEMPLO 6.5

Consideremos el sistema mostrado en la Figura 6.3. Suponga que los compartimentos separados contienen 1.0 mol de He, 3.0 moles de Ne, 2.0 moles de Ar, y 2.5 moles de Xe a 298.15 K. La presión en cada compartimento es 1 bar.

a. Calcule ΔG_{mezcla}.
b. Calcule ΔS_{mezcla}.

Solución

a. $$\Delta G_{mezcla} = RTn_{He} \ln x_{He} + RTn_{Ne} \ln x_{Ne} + RTn_{Ar} \ln x_{Ar} + RTn_{Xe} \ln x_{Xe}$$
$$= RT\sum_i n_i \ln x_i = nRT\sum_i x_i \ln x_i$$
$$= 8.5 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K}$$
$$\times\left(\frac{1.0}{8.5} \ln \frac{1.0}{8.5} + \frac{3.0}{8.5} \ln \frac{3.0}{8.5} + \frac{2.0}{8.5} \ln \frac{2.0}{8.5} + \frac{2.5}{8.5} \ln \frac{2.5}{8.5}\right)$$
$$= -2.8 \times 10^4 \text{ J}$$

b. $$\Delta S_{mezcla} = -nR\sum_i x_i \ln x_i$$
$$= -8.5 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$
$$\times\left(\frac{1.0}{8.5} \ln \frac{1.0}{8.5} + \frac{3.0}{8.5} \ln \frac{3.0}{8.5} + \frac{2.0}{8.5} \ln \frac{2.0}{8.5} + \frac{2.5}{8.5} \ln \frac{2.5}{8.5}\right)$$
$$= 93 \text{ J K}^{-1}$$

¿Cuál es la fuerza directora de la mezcla de gases? Vimos en la Sección 6.1 que hay dos contribuciones a ΔG, una contribución entálpica ΔH y una contribución entrópica $T\Delta S$. Calculando ΔH_{mezcla} a partir de $\Delta H_{mezcla} = \Delta G_{mezcla} + T\Delta S_{mezcla}$ usando las Ecuaciones (6.50) y (6.51), se ve que para la mezcla de gases ideales, $\Delta H_{mezcla} = 0$. Como las moléculas de un gas ideal no interactúan, no hay cambio de entalpía asociado a la mezcla. Concluimos que la mezcla de gases ideales está dirigida enteramente por ΔS_{mezcla} como se muestra en la Figura 6.5.

Pese a que la mezcla de gases es siempre espontánea, los mismo no es cierto para los líquidos. Los líquidos pueden ser miscibles o inmiscibles. ¿Cómo se puede explicar esta observación? Para gases o líquidos, $\Delta S_{mezcla} > 0$. Por tanto, si dos líquidos son inmiscibles, $\Delta G_{mezcla} > 0$ ya que $\Delta H_{mezcla} > 0$ y $\Delta H_{mezcla} > T\Delta S_{mezcla}$. Si dos líquidos se mezclan, es favorable energéticamente que una de las especies se rodee de la otra especie. En este caso, $\Delta H_{mezcla} < T\Delta S_{mezcla}$ y $\Delta G_{mezcla} < 0$.

6.7 Expresión del equilibrio químico para una mezcla de gases ideales en términos de μ_i

Consideremos la reacción química ajustada

$$\alpha A + \beta B + \chi C + ... \rightarrow \delta M + \varepsilon N + \gamma O + ... \tag{6.52}$$

donde las letras griegas representan los coeficientes estequiométricos y las letras mayúsculas representan los reactantes y los productos. Escribimos una expresión abreviada para esta reacción en la forma

$$\sum_i v_i X_i = 0 \tag{6.53}$$

En la Ecuación (6.53), los coeficientes estequiométricos de los productos son positivos y los de los reactantes son negativos.

¿Qué determina las presiones parciales de equilibrio de los reactantes y productos? Imaginemos que la reacción procede en la dirección indicada en la Ecuación (6.52) en una cantidad infinitesimal. El cambio de la energía de Gibbs viene dado por

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \tag{6.54}$$

En esta ecuación, los dn_i individuales no son independientes debido a que están ligados mediante la ecuación estequiométrica.

Es conveniente introducir en este punto un parámetro, ξ, llamado **extensión de la reacción**. Si la reacción avanza en ξ moles, el número de moles de cada especie i cambia de acuerdo con

$$n_i = n_i^{inicial} + v_i \xi \tag{6.55}$$

Diferenciando esta ecuación da lugar a $dn_i = v_i d\xi$. Insertando este resultado en la Ecuación (6.54), escribimos dG en términos de ξ. A T y P constantes,

$$dG = \left(\sum_i v_i \mu_i\right) d\xi = \Delta G_{reacción} d\xi \tag{6.56}$$

El avance de la reacción se puede describir en términos de la derivada parcial de G con ξ:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_i v_i \mu_i = \Delta G_{reacción} \tag{6.57}$$

La dirección del cambio espontáneo es aquella en la que $\Delta G_{reacción}$ es negativo. Esta dirección corresponde a $(\partial G/\partial \xi)_{T,P} < 0$. Para una composición dada de la mezcla de reacción, se pueden determinar las presiones parciales de los reactantes y productos, y se puede calcular μ_i. Como $\mu_i = \mu_i(T, P, n_A, n_B, ...)$, $\sum_i \nu_i \mu_i = \Delta G_{reacción}$ se debe evaluar a valores específicos de $T, P, n_A, n_B, ...$. Se pueden sacar las siguientes conclusiones basadas en los valores de $\Delta G_{reacción}$:

- Si $(\partial G/\partial \xi)_{T,P} < 0$, la reacción procede espontáneamente tal como está escrita.
- Si $(\partial G/\partial \xi)_{T,P} > 0$, la reacción procede espontáneamente en la dirección opuesta.
- Si $(\partial G/\partial \xi)_{T,P} = 0$, el sistema de reacción está en equilibrio y no hay dirección de cambio espontáneo.

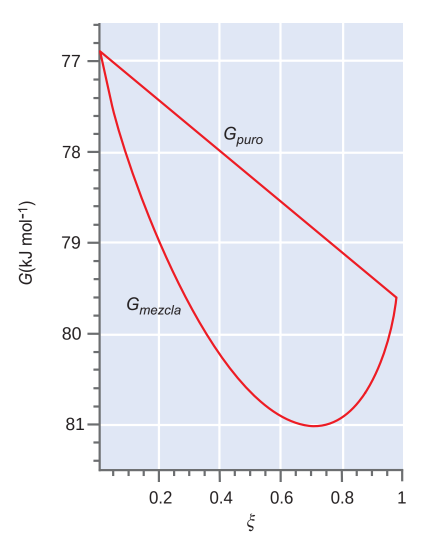


FIGURA 6.6
G_{mezcla} y G_{puro} para el equilibrio 2 NO_2(g) $\leftrightarrow$ N_2O_4(g). Para este sistema la posición de equilibrio conrespondería a $\xi = 1$ mol en ausencia de mezcla. La contribución de la mezcla a G_{mezcla} desplaza ξ_{eq} a valores menores de uno.

El valor más importante de ξ es ξ_{eq}, correspondiente al equilibrio. ¿Cómo se puede encontrar este valor? Para hacer la siguiente discusión más concreta, consideremos el sistema correpondiente a la reacción 2 $NO_2(g) \rightleftarrows N_2O_4(g)$, con (2 - 2 ξ) mol de $NO_2(g)$ y ξ moles de $N_2O_4(g)$ presentes en un vaso a la presión constante de 1 bar y 298 K. El parámetro ξ puede, en principio, tomar todos los valores posibles entre cero y uno, correspondientes a $NO_2(g)$ puro y a $N_2O_4(g)$ puro, respectivamente. La energía de Gibbs de los reactivos sin mezclar puros y los productos, G_{pura}, está dado por

$$G_{puro} = (2 - 2\xi)G_m^\circ(NO_2, g) + \xi G_m^\circ(N_2O_4, g) \tag{6.58}$$

donde ΔG_m° es la energía de Gibbs molar convencional definida por la Ecuación (6.34). Nótese que G_{puro} varía linealmente con ξ, como se muestra en la Figura 6.6. Debido a que reactantes y productos se mezclan en todo el intervalo accesible a ξ, G_{puro} no es igual a G_{mezcla}, que está dado por

$$G_{mezcla} = G_{puro} + \Delta G_{mezcla} \tag{6.59}$$

La Ecuación (6.59) muestra que si ξ_{eq}, dependiera sólo de G_{puro} $\xi_{eq} = 0$ o $\xi_{eq} = 1$, según G_{puro} sea más bajo para los reactivos o para los productos. Para la reacción en consideración $\Delta G_f^\circ(N_2O_4, g) < \Delta G_f^\circ(NO_2, g)$ de forma que $\xi_{eq} = 1$ en este límite. En otras palabras, si ξ_{eq}, todas las reacciones químicas se completarían o lo harían las inversas. ¿Cómo influye la mezcla en la posición de equilibrio del sistema en reacción? El valor de ΔG_{mezcla} se puede calcular usando la Ecuación (6.49). Mostraremos en los problemas al final del Capítulo que ΔG_{mezcla} para este sistema tiene un máximo en $\xi_{eq} = 0.55$.

Si ξ_{eq}, dependiera sólo de G_{puro} entonces $\xi_{eq} = 1$, y si sólo lo hiciera de ΔG_{mezcla} entonces ξ_{eq}, = 0.55. Sin embargo, el mínimo de $\Delta G_{reacción}$ corresponde al mínimo de $G_{puro} + \Delta G_{mezcla}$ y no al mínimo de los componentes individuales. Para nuestro caso específico, $\xi_{eq} = 0.72$ a 298 K. El decrecimiento de G con la mezcla juega un papel crítico para determinar la posición de equilibrio en una reacción química en que ξ_{eq} se desplaza de 1.0 a 0.72.

Resumimos los papeles de G_{puro} y ΔG_{mezcla} para determinar ξ_{eq}. Para reacciones en las que $G_{puro}^{reactantes}$ y $G_{puro}^{productos}$ son muy similares, ξ_{eq} estará determinada por ΔG_{mezcla}. Para reacciones en las que $G_{puro}^{reactantes}$ y $G_{puro}^{productos}$ son muy diferentes, ξ_{eq} no estará muy influenciado por ΔG_{mezcla} y la mezcla en equilibrio esencialmente constará de reactantes puros o productos puros.

La dirección del cambio espontáneo está determinada por $\Delta G_{reacción}$. ¿Cómo podemos calcular $\Delta G_{reacción}$? Distinguimos entre calcular $\Delta G_{reacción}^\circ$ para el estado estándar en el que $P_i = P^\circ = 1$ bar e incluir la dependencia con la presión de $\Delta G_{reacción}$. Para calcular $\Delta G_{reacción}^\circ$ se usan los valores tabulados de ΔG_f° para compuestos a $P^\circ = 1$ bar y $T = 298.15$ K como se muestra en el Problema Ejemplo 6.6. Como en la entalpía, ΔG_f° para un elemento puro en su estado estándar a la temperatura de referencia es igual a cero debido a que los reactantes y productos en la reacción de formación son idénticos. Como para $\Delta H_{reacción}^\circ$ discutida en el Capítulo 4,

$$\Delta G_{reacción}^\circ = \sum_i \nu_i \Delta G_{f,i}^\circ \tag{6.60}$$

PROBLEMA EJEMPLO 6.6

Calcule $\Delta G^\circ_{reacción}$ para la reacción $Fe_3O_4(s) + 4H_2(g) \rightarrow 3Fe(s) + 4H_2O(l)$ a 298.15 K.

Solución

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ_{reacción} &= 3\Delta G^\circ_f(\mathrm{Fe},s) + 4\Delta G^\circ_f(\mathrm{H_2O},l) - \Delta G^\circ_f(\mathrm{Fe_3O_4},s) - 4\Delta G^\circ_f(\mathrm{H_2},g)\\ &= 3\times 0\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}} - 4\times 237.1\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}} + 1015.4\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}\\ &\quad -4\times 0\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}\\ &= 67.00\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}\end{aligned}$$

A otras temperaturas, $\Delta G^\circ_{reacción}$ se calcula como se muestra en el Problema Ejemplo 6.7.

PROBLEMA EJEMPLO 6.7

Calcule $\Delta G^\circ_{reacción}$ para la reacción del Problema Ejemplo 6.6 a 525 K.

Solución

Para calcular $\Delta G^\circ_{reacción}$ a temperatura elevada, usamos la Ecuación (6.37) suponiendo que $\Delta H^\circ_{reacción}$ es independiente de T:

$$\Delta G^\circ_{reacción}(T_2) = T_2\left[\frac{\Delta G^\circ_{reacción}(298.15\,\mathrm{K})}{298.15\,\mathrm{K}} + \Delta H^\circ_{reacción}(298.15\,\mathrm{K})\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{298.15\,\mathrm{K}}\right)\right]$$

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ_{reacción}(298.15\,\mathrm{K}) &= 3\Delta H^\circ_f(\mathrm{Fe},s) + 4\Delta H^\circ_f(\mathrm{H_2O},l) - \Delta H^\circ_f(\mathrm{Fe_3O_4},s)\\ &\quad - 4\Delta H^\circ_f(\mathrm{H_2},g)\\ &= 3\times 0\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}} - 4\times 285.8\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}} + 1118.4\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}\\ &\quad - 4\times 0\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}\\ &= -24.80\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ_{reacción}(525\ \mathrm{K}) &= 525\ \mathrm{K}\times\left[\begin{array}{l}\dfrac{67.00\times 10^3\ \mathrm{J\,mol^{-1}}}{298.15\ \mathrm{K}} - 24.80\\ \times 10^3\ \mathrm{J\,mol^{-1}}\left(\dfrac{1}{525\ \mathrm{K}} - \dfrac{1}{298.15\ \mathrm{K}}\right)\end{array}\right]\\ &= 136.8\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}\end{aligned}$$

En la siguiente Sección, se usa la dependencia de G con la presión para calcular $\Delta G_{reacción}$ para valores arbitrarios de la presión.

6.8 Cálculo de $\Delta G_{reacción}$ e introducción de la constante de equilibrio para una mezcla de gases ideales

En esta Sección, introducimos la dependencia de μ_i con la presión para calcular $\Delta G_{reacción}$ en las mezclas de reacción para las que P_i es distinta de 1 bar. Consideremos la siguiente reacción que tiene lugar entre las especies de gas ideal A, B, C y D:

$$\alpha\mathrm{A} + \beta\mathrm{B} \rightleftarrows \gamma\mathrm{C} + \delta\mathrm{D} \tag{6.61}$$

Como las cuatro especies están presentes en la mezcla de reacción, la energía de Gibbs de reacción viene dada por

$$\Delta G_{reacción} = \sum_i v_i \Delta G_{f,i} = \gamma\mu_C^\circ + \gamma RT \ln\frac{P_C}{P^\circ} + \delta\mu_D^\circ + \delta RT \ln\frac{P_D}{P^\circ} - \alpha\mu_A^\circ - \alpha RT \ln\frac{P_A}{P^\circ} - \beta\mu_B^\circ - \beta RT \ln\frac{P_B}{P^\circ} \quad (6.62)$$

Los términos de la ecuación previa se pueden separar en aquellos que corresponden a la condición estándar de $P^\circ = 1$ bar y los términos remanentes:

$$\Delta G_{reacción} = \Delta G^\circ_{reacción} + \gamma RT \ln\frac{P_C}{P^\circ} + \delta RT \ln\frac{P_D}{P^\circ} - \alpha RT \ln\frac{P_A}{P^\circ} - \beta RT \ln\frac{P_B}{P^\circ} = \Delta G^\circ_{reacción} + RT \ln\frac{\left(\frac{P_C}{P^\circ}\right)^\gamma \left(\frac{P_D}{P^\circ}\right)^\delta}{\left(\frac{P_A}{P^\circ}\right)^\alpha \left(\frac{P_B}{P^\circ}\right)^\beta} \quad (6.63)$$

donde

$$\Delta G^\circ_{reacción} = \gamma\mu_C^\circ(T) + \delta\mu_D^\circ(T) - \alpha\mu_A^\circ(T) - \beta\mu_B^\circ(T) = \sum_i v_i \Delta G^\circ_{f,i} \quad (6.64)$$

Recordemos del Problema Ejemplo 6.6 que para calcular $\Delta G^\circ_{reaction}$ más que los potenciales químicos se usan las energías de Gibbs estándar de formación.

La combinación de las presiones parciales de los reactantes y productos se denomina **cociente de reacción de las presiones**, abreviadamente Q_P y se define del siguiente modo:

$$Q_P = \frac{\left(\frac{P_C}{P^\circ}\right)^\gamma \left(\frac{P_D}{P^\circ}\right)^\delta}{\left(\frac{P_A}{P^\circ}\right)^\alpha \left(\frac{P_B}{P^\circ}\right)^\beta} \quad (6.65)$$

Con estas definiciones de $\Delta G^\circ_{reacción}$ y Q_P, la Ecuación (6.63) se transforma en

$$\Delta G_{reacción} = \Delta G^\circ_{reacción} + RT \ln Q_P \quad (6.66)$$

Nótese que $\Delta G_{reacción}$ se puede separar en dos términos, solamente uno de los cuales depende de las presiones parciales de reactantes y productos.

A continuación mostramos cómo se puede usar la Ecuación (6.66) para predecir la dirección de cambio espontáneo para unas presiones parciales dadas de los reactantes y los productos. Si las presiones parciales de los productos C y D son grandes, y las de los reactantes A y B son pequeñas comparadas con sus valores de equilibrio, Q_P será grande. Así, $RT \ln Q_P$ será grande y positiva, y $\Delta G_{reacción} = \Delta G^\circ_{reacción} + RT \ln Q_P > 0$. En este caso, la reacción tal como figura escrita en la Ecuación (6.61) no es espontánea de izquierda a derecha, pero la reacción inversa sí lo es. A continuación, consideremos el extremo opuesto. Si las presiones parciales de los reactantes A y B son grandes, y la de los productos C y D son pequeñas comparadas con sus valores de equilibrio, Q_P será pequeña. En consecuencia $RT \ln Q_P$ será grande y negativo, $\Delta G_{reaction} = \Delta G^\circ_{reaction} + RT \ln Q_P < 0$ y la reacción será espontanea tal como está escrita y de izquierda a derecha, una porción de reactantes se combina para formar productos.

Mientras que los dos casos que hemos considerado dan lugar a cambios en las presiones parciales de reactantes y productos, el caso más interesante es el equilibrio para el que $\Delta G_{reacción} = 0$. En el equilibrio, $\Delta G^\circ_{reacción} = -RT \ln Q_P$. Denotamos esta configu-

ración especial del sistema añadiendo el superíndice *eq* a cada presión parcial y renombrando Q_P como K_P. La cantidad K_P se denomina **constante de equilibrio termodinámica**:

$$0 = \Delta G^{\circ}_{reacción} + RT \ln \frac{\left(\frac{P_C^{eq}}{P^{\circ}}\right)^c \left(\frac{P_D^{eq}}{P^{\circ}}\right)^d}{\left(\frac{P_A^{eq}}{P^{\circ}}\right)^a \left(\frac{P_B^{eq}}{P^{\circ}}\right)^b} \text{ o lo que es igual, } \Delta G^{\circ}_{reacción} = -RT \ln K_P \quad (6.67)$$

o

$$\ln K_P = -\frac{\Delta G^{\circ}_{reacción}}{RT}$$

Como $\Delta G^{\circ}_{reacción}$ es función sólo de T, K_P es también una función sólo de T. La constante de equilibrio termodinámica K_P no depende de la presión. Nótese también que K_P es un número adimensional.

PROBLEMA EJEMPLO 6.8

a. Usando los datos de la Tabla 4.1 (*véase* Apéndice B, Tablas de datos), calcule K_P a 298.15 K para la reacción $CO(g) + H_2O(l) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)$.

b. A partir de los valores obtenidos en el apartado (a), ¿es de esperar que en el equilibrio la mezcla conste principalmente de $CO_2(g)$ y $H_2(g)$ o principalmente de $CO(g) + H_2O(l)$?

Solución

a. $$\ln K_P = -\frac{1}{RT}\Delta G^{\circ}_{reacción} = -\frac{1}{RT}\begin{pmatrix}\Delta G^{\circ}_f(CO_2, g) + \Delta G^{\circ}_f(H_2, g) - \Delta G^{\circ}_f(H_2O, l) \\ -\Delta G^{\circ}_f(CO, g)\end{pmatrix}$$

$$= -\frac{1}{8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} \times \begin{pmatrix}-394.4 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} + 0 + 237.1 \\ \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} + 137.2 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}\end{pmatrix}$$

$$= 8.1087$$

$$K_P = 3.32 \times 10^3$$

b. Como $K_P >> 1$, en el equilibrio la mezcla constará principalmente de los productos $CO_2(g) + H_2(g)$.

6.9 Cálculo de las presiones parciales de equilibrio en una mezcla de gases ideales

Como mostramos en la sección previa, las presiones parciales de los reactantes y productos en una mezcla de gases en equilibrio no se pueden elegir arbitrariamente debido a que están relacionadas mediante K_P. En esta Sección, mostramos cómo se pueden calcular las presiones parciales de equilibrio para gases ideales. En el siguiente Capítulo se discuten cálculos similares para gases reales. En el Problema Ejemplo 6.9, consideramos la disociación del cloro:

$$Cl_2(g) \rightarrow 2Cl(g) \quad (6.68)$$

Es útil disponer el cálculo en forma tabular, como se muestra a continuación.

PROBLEMA EJEMPLO 6.9

En este ejemplo, n_0 moles de cloro gas se sitúan en el vaso de reacción, cuya temperatura se puede variar en un amplio rango, de forma que el cloro molecular se puede disociar parcialmente en cloro atómico.

a. Deduzca una expresión para K_P en términos de n_0, ξ y P.

b. Defina el grado de disociación como $\alpha = \xi_{eq}/n_0$, donde $2\xi_{eq}$ es el número de moles de Cl(g) presentes en el equilibrio y n_0 representa el número de moles de $Cl_2(g)$ que estarían presentes en el sistema si no hubiera disociación. Deduzca una expresión para α en función de K_P y P.

Solución

a. Confeccionemos la siguiente tabla:

	$Cl_2(g) \rightarrow$	$2Cl(g)$
Número inicial de moles	n_0	0
Moles presentes en el equilibrio	$n_0 - \xi_{eq}$	$2\xi_{eq}$
Fracción molar presente en el equilibrio, x_i	$\dfrac{n_0 - \xi_{eq}}{n_0 + \xi_{eq}}$	$\dfrac{2\xi_{eq}}{n_0 + \xi_{eq}}$
Presión parcial en el equilibrio, $P_i = x_i P$	$\left(\dfrac{n_0 - \xi_{eq}}{n_0 + \xi_{eq}}\right)P$	$\left(\dfrac{2\xi_{eq}}{n_0 + \xi_{eq}}\right)P$

Precisamos expresar K_P en términos de n_0, ξ_{eq} y P:

$$K_P(T) = \frac{\left(\dfrac{P_{Cl}^{eq}}{P^\circ}\right)^2}{\left(\dfrac{P_{Cl_2}^{eq}}{P^\circ}\right)} = \frac{\left[\left(\dfrac{2\xi_{eq}}{n_0 + \xi_{eq}}\right)\dfrac{P}{P^\circ}\right]^2}{\left(\dfrac{n_0 - \xi_{eq}}{n_0 + \xi_{eq}}\right)\dfrac{P}{P^\circ}} = \frac{4\xi_{eq}^2}{(n_0 + \xi_{eq})(n_0 - \xi_{eq})}\frac{P}{P^\circ} = \frac{4\xi_{eq}^2}{(n_0)^2 - \xi_{eq}^2}\frac{P}{P^\circ}$$

Esta expresión se convierte en esta otra en términos de α:

b. $$K_P(T) = \frac{4\xi_{eq}^2}{(n_0)^2 - \xi_{eq}^2}\frac{P}{P^\circ} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}\frac{P}{P^\circ}$$

$$\left(K_P(T) + 4\frac{P}{P^\circ}\right)\alpha^2 = K_P(T)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_P(T)}{K_P(T) + 4\dfrac{P}{P^\circ}}}$$

Como $K_P(T)$ depende fuertemente de la temperatura, α será también función de la temperatura. Nótese que α depende de ambas, K_P y P.

Nótese que si consideramos que $K_P(T)$ es independiente de P, entonces α calculado en el Problema Ejemplo 6.9 depende de P. En el caso particular considerado, α decrece conforme P aumenta, para T constante. Como mostraremos en la Sección 6.12, α depende de P si $\Delta\nu \neq 0$ para una reacción.

6.10 La variación de K_P con la temperatura

Como mostramos en el Problema Ejemplo 6.9, el grado de disociación del Cl_2 depende de la temperatura. Basados en nuestra intuición química, esperamos que el grado de disociación sea alto a elevadas temperaturas y bajo a temperatura ambiente. Para que sea

cierto, $K_P(T)$ debe aumentar con la temperatura en esta reacción. ¿Cómo podemos comprender la dependencia con la temperatura de esta reacción y de las reacciones en general?

Partiendo de la Ecuación (6.67), escribimos

$$\frac{d\ln K_P}{dT} = -\frac{d\left(\Delta G^\circ_{reacción}/RT\right)}{dT} = -\frac{1}{R}\frac{d\left(\Delta G^\circ_{reacción}/T\right)}{dT} \tag{6.69}$$

Usando la ecuación de Gibbs–Helmholtz [Ecuación (6.35)], la ecuación precedente se reduce a

$$\frac{d\ln K_P}{dT} = -\frac{1}{R}\frac{d(\Delta G^\circ_{reacción}/T)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ_{reacción}}{RT^2} \tag{6.70}$$

Como los valores tabulados de ΔG°_f están disponibles a 298.15 K, podemos calcular $\Delta G^\circ_{reacción}$ y K_P a esta temperatura; K_P se puede calcular a la temperatura T_f integrando la Ecuación (6.70) entre los límites apropiados:

$$\int_{K_P(298.15\text{K})}^{K_P(T_f)} d\ln K_P = \frac{1}{R}\int_{298.15\text{K}}^{T_f} \frac{\Delta H^\circ_{reacción}}{T^2}dT \tag{6.71}$$

Si la temperatura T_f no es muy diferente de 298.15 K, se puede suponer que $\Delta H^\circ_{reacción}$ es constante en el intervalo de temperatura. Esta suposición es menor de lo que pudiera parecer a primera vista. Pese a que H es fuertemente dependiente de la temperatura, la dependencia de $\Delta H^\circ_{reaction}$ con la temperatura está gobernada por la diferencia de las capacidades caloríficas ΔC_p entre reactantes y productos (*véase* Sección 3.4). Si las capacidades caloríficas de reactantes y productos son casi las mismas, $\Delta H^\circ_{reacción}$ es casi independiente de la temperatura. Con la suposición de que $\Delta H_{reacción}$ es independiente de la temperatura, la Ecuación (6.71) viene a ser

$$\ln K_P(T_f) = \ln K_P(298.15\text{ K}) - \frac{\Delta H^\circ_{reacción}}{R}\left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{298.15\text{ K}}\right) \tag{6.72}$$

PROBLEMA EJEMPLO 6.10

Usando el resultado del Problema Ejemplo 6.9 y las tablas de datos, consideramos la reacción de disociación $Cl_2(g) \rightarrow 2Cl(g)$.

a. Calcule K_P a 800, 1500 y 2000 K para $P = 0.010$ bar.
b. Calcule el grado de disociación, α, a 800, 1500 y 2000 K.

Solución

a.
$$\Delta G^\circ_{reacción} = 2\Delta G^\circ_f(\text{Cl}, g) - \Delta G^\circ_f(\text{Cl}_2, g) = 2\times 105.7\times 10^3 \text{ J mol}^{-1} - 0$$
$$= 211.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$\Delta H^\circ_{reacción} = 2\Delta H^\circ_f(\text{Cl}, g) - \Delta H^\circ_f(\text{Cl}_2, g) = 2\times 121.3\times 10^3 \text{ J mol}^{-1} - 0$$
$$= 242.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$\ln K_P(T_f) = -\frac{\Delta G^\circ_{reacción}}{RT} - \frac{\Delta H^\circ_{reacción}}{R}\left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{298.15\text{K}}\right)$$
$$= -\frac{211.4\times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}\times 298.15\text{ K}} - \frac{242.6\times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}}$$
$$\times\left(\frac{1}{T_\text{f}} - \frac{1}{298.15\text{ K}}\right)$$

$$\ln K_P(800\text{ K})$$
$$= -\frac{210.6\times10^3\text{ J mol}^{-1}}{8.314\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}\times 298.15\text{ K}} - \frac{242.6\times10^3\text{ J mol}^{-1}}{8.314\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}}$$
$$\times\left(\frac{1}{800\text{ K}} - \frac{1}{298.15\text{ K}}\right) = -23.898$$
$$K_P(300\text{ K}) = 4.18\times10^{-11}$$

Los valores de K_P a 1500 y 2000 K son 1.03×10^{-3} y 0.134, respectivamente.

b. El valor de α a 2000 K viene dado por

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_P(T)}{K_P(T)+4\dfrac{P}{P^\circ}}} = \sqrt{\frac{0.134}{0.134+4\times0.01}} = 0.878$$

Los valores de α a 1500 y 800 K son 0.159 y 3.23×10^{-5}, respectivamente.

El grado de disociación del Cl_2 aumenta con la temperatura según se muestra en el Problema ejemplo 6.10. Este siempre es el caso para una reacción endotérmica ($\Delta H_{reacción} > 0$), como se probará en la Sección 6.13 cuando se discuta el principio de Le Chatelier.

6.11 Equilibrio implicando gases ideales y fases sólidas o líquidas

En las secciones precedentes, discutimos el equilibrio químico en un sistema homogéneo de gases ideales. Sin embargo, muchas reacciones químicas implican una fase gas en equilibrio con una fase sólida o líquida. Un ejemplo es la descomposición térmica del $CaCO_3(s)$:

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g) \tag{6.73}$$

En este caso, un gas puro en equilibrio con dos fases sólidas. En el equilibrio,

$$\Delta G_{reacción} = \sum_i n_i\mu_i = 0 \tag{6.74}$$
$$0 = \mu_{eq}(\text{CaO},s,P) + \mu_{eq}(\text{CO}_2,g,P) - \mu_{eq}(\text{CaCO}_3,s,P)$$

Como la presión de equilibrio es $P \neq P^\circ$, se debe tomar en cuenta la dependencia de la presión de cada especie. De la Sección 6.4, sabemos que la dependencia de G con la presión para un sólido o un líquido es muy pequeña:

$$\mu_{eq}(\text{CaO},s,P) \approx \mu^\circ(\text{CaO},s) \quad \text{y} \quad \mu_{eq}(\text{CaCO}_3,s,P) \approx \mu^\circ(\text{CaCO}_3,s) \tag{6.75}$$

Verificaremos la validez de la Ecuación (6.75) en los problemas del final del Capítulo. Usando la dependencia de μ con P para un gas ideal, la Ecuación (6.74) viene a ser

$$0 = \mu^\circ(\text{CaO},s) + \mu^\circ(\text{CO}_2,g) - \mu^\circ(\text{CaCO}_3,s) + RT\ln\frac{P_{CO_2}}{P^\circ} \quad \text{o} \tag{6.76}$$
$$\Delta G^\circ_{reacción} = \mu^\circ(\text{CaO},s) + \mu^\circ(\text{CO}_2,g) - \mu^\circ(\text{CaCO}_3,s) = -RT\ln\frac{P_{CO_2}}{P^\circ}$$

Reescribiendo esta ecuación en términos de K_P, obtenemos

$$\ln K_P = \ln\frac{P_{CO_2}}{P^\circ} = -\frac{\Delta G^\circ_{reacción}}{RT} \tag{6.77}$$

PROBLEMA EJEMPLO 6.11

Usando la discusión precedente y los valores tabulados de ΔG_f° del Apéndice B, calcule la presión de equilibrio del $CO_2(g)$ en una mezcla de $CaCO_3(s)$ y $CaO(s)$ a 1500, 2000 y 2500 K.

Solución

$$\Delta G^\circ_{reacción} = \Delta G_f^\circ(\text{CaO}, s) + \Delta G_f^\circ(\text{CO}_2, g) - \Delta G_f^\circ(\text{CaCO}_3, s)$$

$$= -603.3 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} - 394.4 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} + 1081.4 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

$$= 83.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln K_P(1500 K) = \ln \frac{P_{CO_2}}{P^\circ} = -\frac{\Delta G^\circ_{reacción}}{RT} = -\frac{83.7 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 1500 \text{ K}} = -6.71157$$

$$P_{CO_2} = e^{-\Delta G^\circ_{reacción}/RT} = 1.22 \times 10^{-3} \text{ bar}$$

$= 6.51 \times 10^{-3}$ bar y 1.78×10^{-2} bar a 2000 y 2500 K, respectivamente.

Si la reacción implica solamente líquidos o sólidos, la dependencia del potencial químico con la presión es generalmente pequeña y se puede despreciar. Sin embargo, no se puede despreciar si $P >> 1$ bar como se muestra en el Problema Ejemplo 6.12.

PROBLEMA EJEMPLO 6.12

A 298.15 K, $\Delta G_f^\circ(\text{C}, \textit{grafito}) = 0$, y $\Delta G_f^\circ(\text{C}, \textit{diamante}) = 2.90 \text{ kJ mol}^{-1}$. Por tanto, el grafito es la fase sólida más estable a esta temperatura y $P = P^\circ = 1$ bar. Dado que las densidades del grafito y el diamante son 2.25 y 3.52 kg/L, respectivamente, ¿a qué presión estarán en equilibrio el grafito y el diamante a 298.15 K?

Solución

En el equilibrio $\Delta G = G(\text{C}, \textit{grafito}) - G(\text{C}, \textit{diamante}) = 0$. Usando la dependencia de G con la presión, $(\partial G_m / \partial P)_T = V_m$, establecemos la condición de equilibrio:

$$\Delta G = \Delta G_f^\circ(\text{C}, \textit{grafito}) - \Delta G_f^\circ(\text{C}, \textit{diamante}) + (V_m^{grafito} - V_m^{diamante})(\Delta P) = 0$$

$$0 = 0 - 2900 \text{ J} + (V_m^{grafito} - V_m^{diamante})(P - 1 \text{ bar})$$

$$P = 1 \text{ bar} + \frac{2900 \text{ J}}{M_C \left(\frac{1}{\rho_{grafito}} - \frac{1}{\rho_{diamante}} \right)}$$

$$= 1 \text{ bar} + \frac{2900 \text{ J}}{12.00 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} \times \left(\frac{1}{2.25 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}} - \frac{1}{3.52 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}} \right)}$$

$$= 10^5 \text{Pa} + 1.51 \times 10^9 \text{ Pa} = 1.51 \times 10^4 \text{ bar}$$

Afortunadamente para todos aquellos con anillos de diamantes, pese a que éste es inestable con respecto al grafito a 1 bar y 298 K, la velocidad de conversión es despreciable.

6.12 Expresión de la constante de equilibrio en términos de la fracción molar o molaridad

Los químicos encuentran a menudo útil expresar la concentración de reactantes y productos en unidades distintas a las presiones parciales. Dos ejemplos de unidades que consideraremos en esta Sección son la fracción molar y la molaridad. Nótese, sin em-

bargo, que esta discusión está limitada todavía a mezclas de gases ideales. La extensión del equilibrio químico para incluir especies neutras e iónicas en disoluciones acuosas se efectuará en el Capítulo 10, después de haber introducido el concepto de actividad.

Primeramente expresamos la constante de equilibrio en términos de fracciones molares. La fracción molar, x_i, y la presión parcial, P_i, están relacionadas por $P_i = x_i P$. Por tanto,

$$K_P = \frac{\left(\frac{P_C^{eq}}{P^\circ}\right)^c \left(\frac{P_D^{eq}}{P^\circ}\right)^d}{\left(\frac{P_A^{eq}}{P^\circ}\right)^a \left(\frac{P_B^{eq}}{P^\circ}\right)^b} = \frac{\left(\frac{x_C^{eq} P}{P^\circ}\right)^c \left(\frac{x_D^{eq} P}{P^\circ}\right)^d}{\left(\frac{x_A^{eq} P}{P^\circ}\right)^a \left(\frac{x_B^{eq} P}{P^\circ}\right)^b} = \frac{\left(x_C^{eq}\right)^c \left(x_D^{eq}\right)^d}{\left(x_A^{eq}\right)^a \left(x_B^{eq}\right)^b} \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{d+c-a-b}$$
$$= K_x \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{\Delta\nu}$$
$$K_x = K_P \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{-\Delta\nu} \tag{6.78}$$

Nótese que al igual que K_P, K_x es un número adimensional.

Como la molaridad, c_i, está definida como $c_i = n_i/V = P_i/RT$, podemos escribir $P_i/P^\circ = (RT/P^\circ)c_i$. Para trabajar con cantidades adimensionales, introducimos el cociente c_i/c° que está relacionada con P_i/P° mediante la expresión

$$\frac{P_i}{P^\circ} = \frac{c^\circ RT}{P^\circ}\frac{c_i}{c^\circ} \tag{6.79}$$

Usando esta notación, podemos expresar K_c en términos de K_P:

$$K_P = \frac{\left(\frac{P_C^{eq}}{P^\circ}\right)^c \left(\frac{P_D^{eq}}{P^\circ}\right)^d}{\left(\frac{P_A^{eq}}{P^\circ}\right)^a \left(\frac{P_B^{eq}}{P^\circ}\right)^b} = \frac{\left(\frac{c_C^{eq}}{c^\circ}\right)^c \left(\frac{c_D^{eq}}{c^\circ}\right)^d}{\left(\frac{c_A^{eq}}{c^\circ}\right)^a \left(\frac{c_B^{eq}}{c^\circ}\right)^b} \left(\frac{c^\circ RT}{P^\circ}\right)^{d+c-a-b} = K_c \left(\frac{c^\circ RT}{P^\circ}\right)^{\Delta\nu} \tag{6.80}$$
$$K_c = K_P \left(\frac{c^\circ RT}{P^\circ}\right)^{-\Delta\nu}$$

Recordemos que $\Delta\nu$ es la diferencia entre los coeficientes estequiométricos de los productos y los reactantes. Las Ecuaciones (6.78) y (6.80) muestran que K_x y K_c difieren, en general, de K_P. Solamente son iguales en el caso especial en que $\Delta\nu = 0$.

6.13 La dependencia de ξ_{eq} con T y P

Supongamos que tenemos una mezcla de gases reactivos en equilibrio. ¿Se desplaza el equilibrio hacia los reactantes o productos cuando T o P cambian? Para responder a esta cuestión consideremos primeramente la dependencia de K_P con T,

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H^\circ_{reacción}}{RT^2} \tag{6.81}$$

Nótese que K_P cambiará de forma diferente en una reacción exotérmica que en una reacción endotérmica. Para una reacción exotérmica, $d \ln K_P/dT < 0$ y ξ_{eq} se desplazará hacia los reactantes conforme T aumente. Para una reacción endotérmica, $d \ln K_P/dT > 0$ y ξ_{eq} se desplazará hacia los productos conforme T aumente.

La dependencia de ξ_{eq} con la presión se puede averiguar a partir de la relación entre K_P y K_x:

$$K_x = K_P \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{-\Delta\nu} \tag{6.82}$$

Como K_P es independiente de la presión, la dependencia de la presión de K_x deriva, únicamente, de $(P/P^\circ)^{-\Delta\nu}$. Si el número de moles de productos gaseosos crece conforme procede la reacción, K_x decrece conforme P aumenta y ξ_{eq} se desplaza hacia los reactantes. Si el número de moles de productos gaseosos decrece conforme la reacción procede, K_x aumenta conforme P crece, y ξ_{eq} se desplaza hacia los productos. Si $\Delta\nu = 0$, ξ_{eq} es independiente de la presión.

Un cambio combinado de T y P da lugar a una superposición de los efectos que hemos discutido. De acuerdo con el químico francés Le Chatelier, una reacción química en equilibrio responde a un estrés exterior, tal como un cambio de T o P, contrarrestando el estrés. Consideremos la reacción $Cl_2(g) \rightarrow 2Cl(g)$ discutida en los Problemas Ejemplo 6.9 y 6.10 para la que $\Delta H_{reacción} > 0$. Aquí, ξ_{eq} responde a un aumento de T de tal forma que el sistema toma calor; en otras palabras, se disocia más $Cl_2(g)$. Esto contrarresta el estrés impuesto sobre el sistema por el aumento de T. Similarmente, ξ_{eq} responde a un aumento de P de tal forma que el volumen del sistema disminuye. Específicamente, ξ_{eq} cambia en la dirección en que $\Delta\nu < 0$, y para la reacción en consideración, $Cl(g)$ se convierte en $Cl_2(g)$. Este desplazamiento de la posición de equilibrio contrarresta los estrés efectuados por un crecimiento de P.

SUPLEMENTO

6.14 Un caso a estudio: la síntesis del amoniaco

En esta sección, discutimos una reacción específica y mostramos la potencia y las limitaciones de la Termodinámica para desarrollar una estrategia que maximice la velocidad de la reacción deseada. La síntesis del amoniaco es el primer paso en la producción de fertilizantes para la agricultura. El proceso comercial que se usa hoy es, esencialmente, el mismo que el inventado por los químicos alemanes Robert Bosch y Fritz Haber en 1908. En términos de su impacto sobre la vida humana, la síntesis de Haber-Bosch puede ser el proceso químico más importante jamás inventado, al haber posibilitado el aumento de la producción de alimentos gracias al uso de fertilizantes basados en el NH_3 lo que ha permitido que tuviera lugar un gran crecimiento de la población de la Tierra durante el siglo XX. En 2000, se produjeron más de 2 millones de toneladas de amoniaco por semana, usando el proceso de Haber-Bosch y más de 98% del nitrógeno incorporado al suelo como fertilizante en la agricultura mundial, se genera usando el proceso de Haber-Bosch.

¿Qué información útil se puede obtener sobre la reacción de síntesis del amoniaco a partir de Termodinámica? La reacción total es

$$1/2\ N_2(g) + 3/2\ H_2(g) \rightarrow NH_3(g) \tag{6.83}$$

Como los reactantes son elementos puros en sus estados estándar a 298.15 K como a temperaturas elevadas,

$$\Delta H^\circ_{reacción} = \Delta H^\circ_f(NH_3, g) = -45.9 \times 10^3\ \text{J mol}^{-1} \text{ a } 298.15\text{ K} \tag{6.84}$$

$$\Delta G^\circ_{reacción} = \Delta G^\circ_f(NH_3, g) = -16.5 \times 10^3\ \text{J mol}^{-1} \text{ at } 298.15\text{ K} \tag{6.85}$$

Suponiendo el comportamiento de gas ideal, la constante de equilibrio K_p viene dada por

$$K_P = \frac{\left(\dfrac{P_{NH_3}}{P^\circ}\right)}{\left(\dfrac{P_{N_2}}{P^\circ}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\dfrac{P_{H_2}}{P^\circ}\right)^{\frac{3}{2}}} = \frac{(x_{NH_3})}{(x_{N_2})^{\frac{1}{2}}(x_{H_2})^{\frac{3}{2}}}\left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{-1} \tag{6.86}$$

Revisaremos este equilibrio incluyendo las desviaciones del comportamiento ideal en el Capítulo 7. Como el objetivo es maximizar x_{NH_3}, se escribe la Ecuación (6.86) en la forma

$$x_{NH_3} = (x_{N_2})^{\frac{1}{2}}(x_{H_2})^{\frac{3}{2}}\left(\frac{P}{P^\circ}\right)K_P \tag{6.87}$$

¿Qué condiciones de temperatura y presión son más apropiadas para maximizar el rendimiento de la formación de amoniaco? Como

$$\frac{d\ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H^\circ_{reacción}}{RT^2} < 0 \tag{6.88}$$

K_P y, por tanto, x_{NH_3} decrece conforme T crece. Como $\Delta\nu = -1$, x_{NH_3} crece con P. La conclusión es que las mejores condiciones para llevar a cabo la reacción son alta P y baja T. De hecho, la producción industrial se lleva a cabo a $P > 100$ atm y $T \sim 700$ K.

Nuestra discusión se ha focalizado en la situación una vez alcanzado el equilibrio porque éste es el tópico que estudia la Termodinámica. Sin embargo, hemos de resaltar que muchos procesos sintéticos se llevan a cabo, deliberadamente, lejos del equilibrio para generar selectivamente un producto deseado. Por ejemplo, el óxido de eteno, que se produce por la oxidación parcial del eteno, que es un importante producto químico usado en la fabricación de anticongelantes, surfactantes y fungicidas. Pese a que la oxidación completa del eteno a CO_2 y H_2O tiene un valor más negativo de $\Delta G^\circ_{reacción}$ que la oxidación parcial, es un proceso indeseable porque no produce productos útiles.

Estas predicciones proporcionan información acerca del estado de equilibrio del sistema, pero falta un componente importante. ¿Cuánto tiempo se tardará en alcanzar el equilibrio? Desgraciadamente, la Termodinámica no nos da información sobre la velocidad a la que se alcanza el equilibrio. Consideremos el siguiente ejemplo. Usando los valores de ΔG°_f a partir de las tablas de datos, se obtiene que tanto la oxidación del potasio como la del carbón (esencialmente carbono) son procesos espontáneos. Por esta razón, el potasio se tiene que almacenar en un medio libre de oxígeno. Sin embargo, el carbón es estable al aire en la escala de tiempo de la vida humana. La Termodinámica nos dice que ambos procesos son espontáneos a 298.15 K, pero la experiencia nos muestra que solamente uno de ellos procede a una velocidad mensurable. Sin embargo, calentando el carbón a elevadas temperaturas la reacción de oxidación llega ser rápida. Este resultado implica que hay una barrera de activación energética que puede superarse con ayuda de energía térmica. Como veremos, lo mismo es cierto para la reacción de síntesis del amoniaco. Pese a que las Ecuaciones (6.87) y (6.88) predicen que x_{NH_3} se maximiza conforme T se aproxima a 0 K, la velocidad de reacción es despreciable salvo que $T > 500$ K.

Hasta ahora, hemos considerado solamente la reacción usando funciones de estado. Sin embargo, una reacción química consiste en un número de etapas individuales llamadas mecanismo de reacción. ¿Cómo procede la reacción de síntesis del amoniaco? Una posibilidad es la secuencia de reacciones en fase gaseosa:

$$N_2(g) \rightarrow 2N(g) \tag{6.89}$$

$$H_2(g) \rightarrow 2H(g) \tag{6.90}$$

$$N(g) + H(g) \rightarrow NH(g) \tag{6.91}$$

$$NH(g) + H(g) \rightarrow NH_2(g) \tag{6.92}$$

$$NH_2(g) + H(g) \rightarrow NH_3(g) \tag{6.93}$$

En cada una de las reacciones de recombinación otras especies que no están implicadas en la reacción pueden facilitar la transferencia de energía. Los cambios de entalpía asociados con cada una de las etapas individuales se conocen y se indican en la Figura 6.7. Este diagrama es útil porque da mucha más información que el único valor de $\Delta H^\circ_{reacción}$. Pese a que el proceso global es ligeramente exotérmico, la etapa inicial, que es la disociación de $N_2(g)$ y $H_2(g)$, es altamente endotérmica. El calentamiento de una mezcla de $N_2(g)$ e $H_2(g)$ a temperaturas suficientemente elevadas como para disociar una fracción importante del $N_2(g)$ requeriría una temperatura tan alta que todo el $NH_3(g)$ formado se disociaría en los reactantes. Esto se puede demostrar con cálculos como los realizados en el Problema Ejemplo 6.10. La conclusión es que la reacción en fase gas entre $N_2(g)$ e $H_2(g)$ no es una ruta práctica para la síntesis del amoniaco.

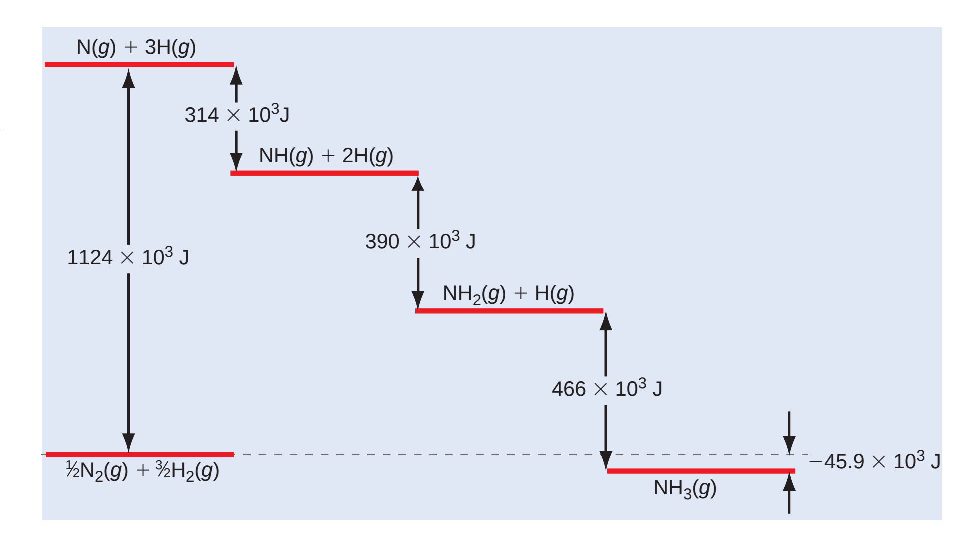


FIGURA 6.7
Diagrama de entalpía para el mecanismo de reacción de las Ecuaciones (6.89) a (6.93). Las etapas sucesivas de la reacción proceden de izquierda a derecha en el diagrama.

La vía para soslayar esta dificultad es encontrar otra secuencia de reacción para la que los cambios de entalpía de las etapas individuales no sean prohibitivamente grandes. Para la reacción de síntesis del amoniaco, tal ruta es una reacción catalítica heterogénea, usando hierro como catalizador. El mecanismo para este camino entre reactantes y productos es

$$N_2(g) + \square \rightarrow N_2\,(a) \tag{6.94}$$

$$N_2\,(\mathrm{a}) + \square \rightarrow 2N\,(a) \tag{6.95}$$

$$H_2(g) + 2\,\square \rightarrow 2H(a) \tag{6.96}$$

$$N(a) + H(a) \rightarrow NH(a) + \square \tag{6.97}$$

$$NH(a) + H(a) \rightarrow NH_2(a) + \square \tag{6.98}$$

$$NH_2(a) + H(a) \rightarrow NH_3(a) + \square \tag{6.99}$$

$$NH_3(a) \rightarrow NH_3(g) + \square \tag{6.100}$$

El símbolo □ denota un conjunto de átomos de Fe vecinos, también llamados sitios superficiales, que son capaces de formar un enlace químico con las entidades indicadas. La designación (a) indica que las especies químicas se adsorben (enlazadas químicamente) a un sitio superficial.

El cambio de entalpía para la reacción global $N_2(g) + 3/2\,H_2(g) \rightarrow NH_3(g)$ es el mismo que para los mecanismos de las Ecuaciones (6.89) a (6.93) y (6.94) a (6.100) debido a que H es una función de estado. Esta es una característica de una reacción catalítica. Un catalizador puede afectar la velocidad de las reacciones directa e inversa pero no la posición del equilibrio. Por tanto, el catalizador influye en la velocidad con la que se alcanza ξ_{eq}, pero no afecta al valor de ξ_{eq}. El diagrama de entalpía de la Figura 6.8 muestra que las entalpías de las etapas individuales en la reacción enfase gas y en la reacción catalizada son muy diferentes. Esos cambios de entalpía se han determinado experimentalmente, pero generalmente no se incluyen en las tablas termodinámicas.

En el mecanismo catalítico, la entalpía para la disociación de las moléculas de N_2 e H_2 se reduce mucho respecto a la fase gas por la estabilización de los átomos a través de sus enlaces con los sitios superficiales. Sin embargo, permanece una pequeña barrera de activación para la disociación del N_2 adsorbido. Esta barrera es la etapa limitante de la velocidad de la reacción global. Como resultado de la barrera, sólo una de cada millón de moléculas de N_2 en fase gas incidentes sobre la superficie catalítica por unidad de tiempo se disocian y convierten en amoniaco. No es corriente una probabilidad de reacción tan pequeña en los procesos industriales basados en reacciones catalíticas heterogéneas. En los reactores industriales, ocurren del orden de $\sim 10^7$ colisiones de los reactantes con el catalizador en el tiempo de residencia en el reactor. Por tanto, se pueden llevar a cabo con un elevado rendimiento las reacciones con probabilidad de reacción por colisión de 10^{-6}.

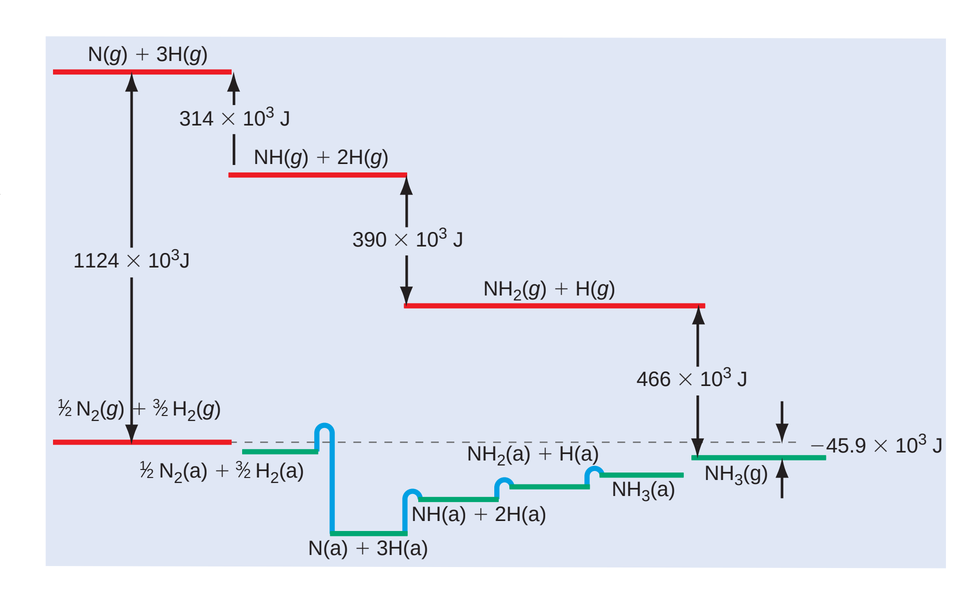


FIGURA 6.8
Diagrama de entalpía que compara las reacciones homogénea en fase gas y la catalítica heterogénea para la síntesis del amoniaco. Se muestran las barreras de activación de las etapas individuales en la superficie de reacción. Las etapas sucesivas de la reacción proceden de izquierda a derecha en el diagrama.

¿Cómo se eligió el Fe como catalizador para la síntesis del amoniaco? Incluso hoy, los catalizadores se optimizan usando la aproximación de prueba y error. Haber y Bosch probaron cientos de materiales catalizadores y desde entonces se han ensayado más de 2500 sustancias. Sobre la base de este barrido extensivo, se concluyó que un catalizador con éxito debe satisfacer dos requisitos diferentes: debe enlazarse al N_2 suficientemente fuerte para que la molécula se pueda disociar en átomos de N. Sin embargo, no debe enlazarse a los átomos de N demasiado fuertemente. Si este fuera el caso, los átomos de N no podrían reaccionar con los átomos de H para producir NH_3 en fase gas. Como sabemos por Haber y Bosch, osmio y rutenio son mejores catalizadores que el hierro para la síntesis de NH_3, pero esos elementos son demasiado caros para la producción comercial. ¿Por qué esos catalizadores son mejores que el Fe? Los cálculos mecanocuánticos de Jacobsen et al. [*J. American Chemical Society* 123 (2001), 840428405] fueron capaces de explicar la "representación de volcán" de la actividad frente a la energía de enlace del N_2 mostrados en la Figura 6.9.

Jacobsen et al. concluyeron que el molibdeno es un pobre catalizador porque el N se enlaza demasiado fuertemente, mientras que el N_2 se enlaza demasiado débilmente. El niquel es un catalizador pobre por la razón contraria; el N se enlaza demasiado débilmente y el N_2 se enlaza demasiado fuertemente. El osmio y el rutenio son los mejores catalizadores elementales porque cumplen bien ambos requisitos. Los cálculos sugieren que un catalizador que combine las pro-

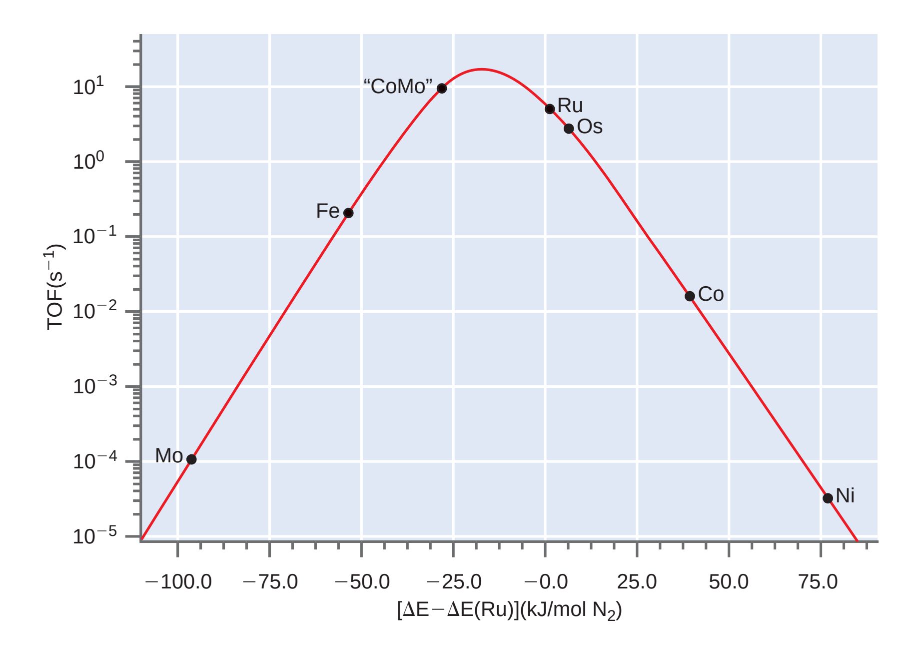


FIGURA 6.9
La frecuencia de ciclo calculada (TOF) para la producción de NH_3 (moléculas de NH_3 por sitio de la superficie por segundo) en función de las energías de enlace calculadas del N_2 con la superficie relativas a la del rutenio. Las condiciones de reacción son 400°C, 50 bar de presión total, y composición del gas H_2:N_2 = 3:1 conteniendo 5% NH_3. [Adaptado con permiso de *Journal of American Chemical Society* y Dieter Kolb. Copyright 2001.]

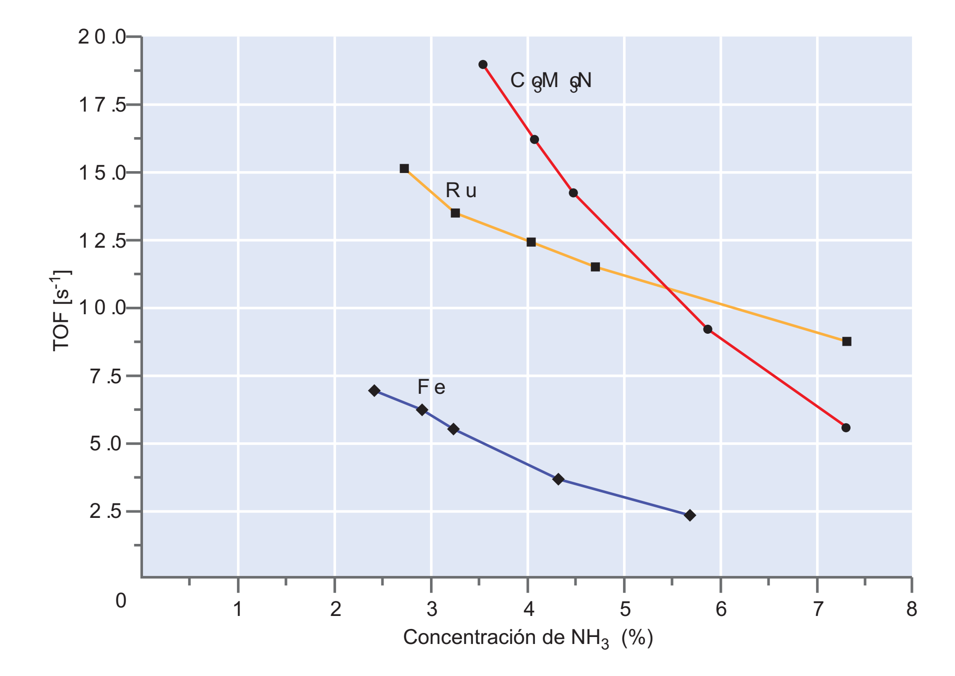


FIGURA 6.10
Datos experimentales de TOF para la producción de NH_3 en función de la concentración de NH_3 en la mezcla. Como predicen los cálculos, el catalizador Co_3Mo_3N es superior a Fe y Ru. Las condiciones de reacción son las de la Figura 6.9. El número de sitios de la superficie activos se supone que es un 1% del total del número de sitios de la superficie. [Adaptado con permiso de *Journal of American Chemical Society* y Dieter Kolb. Copyright 2001.]

piedades favorables de Mo y Co creando sitios superficiales de Co-Mo sería un buen catalizador, concluyendo que los compuestos ternarios Co_3Mo_3N satisfacen mejor los requisitos. Sobre la base de estos cálculos, se sintetizó el catalizador con los resultados mostrados en la Figura 6.10. Los experimentos muestran que Co_3Mo_3N es mucho más activo que Fe, y más activo que el Ru para la mayoría de los rangos de concentración. Estos experimentos muestran que la frecuencia del ciclo para Co_3Mo_3N está ligada al punto mostrado en la representación de la Figura 6.9. Nótese que este catalizador es uno de los pocos que se han desarrollado sobre la base de cálculos teóricos.

Un objetivo sin resolver es la naturaleza de los sitios de la superficie indicados en las Ecuaciones (6.94) a (6.100). ¿Son igualmente reactivos todos los sitios de adsorción de la superficie catalizadora en la síntersis del NH_3? Para responder a esta cuestión, es importante saber que las superficies metálicas en equilibrio constan de largas terrazas planas separadas por escalones monoatómicos. Se sospechó que los escalones más que las terrazas juegan un papel importante en la síntesis del amoniaco. Esto fue convincentemente demostrado por Dahl et al. [*Physical Review Letters* 83 (1999), 181421817] en un elegante experimento. Evaporaron una pequeña cantidad de oro sobre un cristal de rutenio. Como desmostró Hwang y col. [*Physical Review Letters* 67 (1991), 3279], los átomos de Au inerte migran a sitios sobre Ru y los bloquean, volviendolos inactivos para la síntesis del NH_3. Este bloqueo de sitos se demostró usando la microscopía de efecto túnel de barrido como se muestra en la Figura 6.11.



FIGURA 6.11
Esta imagen del microscopio de efecto túnel de barrido de la superfcicie de Ru muestra amplias terrazas planas separadas por escalones monoatómicos. La “cinta” que brilla en el eje del escalón se debe a los átomos de Au, que se ven también en forma de cuatro islas en la mitad de la terraza. [Foto cortesía del Profesor Dr. Rolf Jurgen Behm/University of Ulm. T. Diemant, T. Hager, H. E. Hoster, H. Rauscher, y R. J. Behm, Surf. Sci 141 (2003) 137, fig. 1a.]

Dahl et al. demostraron que la velocidad de síntesis del amoniaco bajaba en un factor 10^9 cuando los sitios de los escalones, que eran sólo de un 1% a 2% del total de sitios de la superficie, eran bloqueados por átomos de Au. Este resultado muestra que en esta reacción sólo son activos los sitios de los escalones. Son más activos debido a que tienen menos vecinos que los sitios de las terrazas. Esto permite que los sitios de los escalones se enlacen al N_2 más fuertemente, promocionando la disociación en átomos de N que reaccionan rápidamente con los átomos de H para formar NH_3.

La discusión precedente muestra la potencia predictiva de la Termodinámica al analizar las reacciones químicas. El cálculo de $\Delta G^\circ_{reacción}$ nos permite predecir que la reacción de N_2 y H_2 para formar NH_3 es un proceso espontáneo a 298.15 K. El cálculo de $\Delta H^\circ_{reacción}$ nos permite predecir que el rendimiento de amoniaco crece con el aumento de presión y decrece con el aumento de la temperatura. Sin embargo, no se puede usar la Termodinámica para determinar cúan rápidamente se alcanza el equilibrio en una mezcla de reacción. Si estuvieran disponibles tablas termodinámicas de $N_2(a)$, $N(a)$, $NH(a)$, $NH_2(a)$ y $NH_3(a)$, sería fácil para los químicos desarrollar estrategias de síntesis que procedieran a una velocidad apreciable. Sin embargo, la existencia de una barrera de activación en la conversión de una especie a otra—y su magnitud—no son predecibles por la Termodinámica. Por tanto, las es-

trategias de síntesis deben recaer sobre la intuición química, los experimentos y los cálculos mecanocuánticos para desarrollar rutas que alcancen el equilibrio termodinámico a una velocidad razonable.

SUPLEMENTO

6.15 Expresión de U, H y las capacidades caloríficas en términos de cantidades mensurables

En esta Sección, usamos las relaciones de Maxwell deducidas en la Sección 6.2 para expresar U, H y las capacidades caloríficas en términos de cantidades mensurables tales como κ, β y las variables de estado P, V y T. A menudo no es posible determinar una ecuación de estado para una sustancia en un amplio rango de variables macroscópicas. Este es el caso de la mayor parte de sólidos y líquidos. Sin embargo, se pueden conocer constantes materiales tales como capacidades caloríficas, coeficientes de expansión térmica y la compresibilidad isotérmica para un intervalo limitado de sus variables macroscópicas. Si este es el caso, la entalpía y la energía interna se pueden expresar en términos de las constantes del material y de las variables V y T o P y T, como mostraremos más adelante. Las relaciones de Maxwell juegan un papel central para deducir estas fórmulas.

Comenzamos con la siguiente expresión diferencial para dU que es válida para sólidos, líquidos y gases, supuesto que en el sistema no hay trabajo de no expansión, transiciones de fase o reacciones químicas:

$$dU = TdS - PdV \tag{6.101}$$

Invocando una transformación a temperatura constante y dividiendo en ambos miembros de la ecuación por dV,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \tag{6.102}$$

Para llegar a la segunda expresión en la Ecuación (6.102), hemos usado la tercera relación de Maxwell, Ecuación (6.27). A continuación expresamos $(\partial P/\partial T)_V$ en términos de β y κ, donde β es el coeficiente de expansión térmica a presión constante y κ es la compresibilidad isotérmica:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{(\partial V/\partial T)_P}{(\partial V/\partial P)_T} = \frac{\beta}{\kappa} \tag{6.103}$$

La Ecuación (6.103) nos permite escribir la Ecuación (6.102) en la forma

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{\beta T - \kappa P}{\kappa} \tag{6.104}$$

En esta Ecuación, hemos ligado la presión interna a propiedades materiales fácilmente medibles. Esto nos permite calcular la presión interna de un líquido como se muestra en el Problema Ejemplo 6.13.

PROBLEMA EJEMPLO 6.13

A 298 K, el coeficiente de expansión térmica y la compresibilidad isotérmica del agua líquida son $\beta = 2.04 \times 10^{-4}\ K^{-1}$ y $\kappa = 45.9 \times 10^{-6}\ bar^{-1}$.

a. Calcule $(\partial U/\partial V)_T$ para el agua a 320 K y P = 1.00 bar.

b. Si se aplica una presión externa de $(\partial U/\partial V)_T$ a 1.00 m^3 de agua líquida a 320 K, ¿cuánto cambiaría su volumen? ¿Cuál es el cambio relativo del volumen?

c. Como se muestra en el Problema Ejemplo 3.5, $(\partial U_m / \partial V)_T = a/V_m^2$ para un gas de van der Waals. Calcule $(\partial U_m / \partial V)_T$ para el $N_2(g)$ a 320 K y P = 1.00 atm dado que a = 1.35 atm L^2 mol^{-2}. Compare el valor que se obtiene con el de la parte (a) y discuta la diferencia.

Solución

a. $$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{\beta T - \kappa P}{\kappa} = \frac{2.04 \times 10^{-4}\ \text{K}^{-1} \times 320\ \text{K} - 45.9 \times 10^{-6}\ \text{bar}^{-1} \times 1.00\ \text{bar}}{45.9 \times 10^{-6}\ \text{bar}^{-1}}$$
$$= 1.4 \times 10^3\ \text{bar}$$

b. $$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

$$\Delta V_T = \int_{p_i}^{p_f} V(T)\kappa dP \approx V(T)\kappa(P_f - P_i)$$

$$= 1.00\ \text{m}^3 \times 45.9 \times 10^{-6}\ \text{bar} \times (1.4 \times 10^3\ \text{bar} - 1\ \text{bar}) = 6.4 \times 10^{-2}\ \text{m}^3$$

$$\frac{\Delta V_T}{V} = \frac{6.4 \times 10^{-2}\ \text{m}^3}{1\ \text{m}^3} = 6.4\%$$

c. Podemos calcular V_m a presión atmosférica, usando la ley del gas ideal y

$$\left(\frac{\partial U_m}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V_m^2} = \frac{aP^2}{R^2T^2} = \frac{1.35\,\text{atm}\,\text{L}^2\ \text{mol}^{-2} \times (1.00\ \text{atm})^2}{(8.206 \times 10^{-2}\ \text{atm}\,\text{L}\,\text{mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 320\ \text{K})^2} = 1.96 \times 10^{-3}\ \text{atm}$$

La presión interna es mucho menor para el N_2 gas que para el H_2O líquida. Esto es asi porque las moléculas de H_2O en un líquido se atraen entre sí de forma relativamente fuerte, mientras que la interacción entre las moléculas de N_2 en fase gas es muy débil.

Usando este resultado en la Ecuación (6.104) para la presión interna, expresamos dU en la forma

$$dU_m = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U_m}{\partial V}\right)_T dV = C_{V,m}dT + \frac{\beta T - \kappa P}{\kappa}dV \qquad (6.105)$$

La utilidad de la Ecuación (6.105) deriva del hecho de que contiene solamente constantes materiales C_V, β, κ y las variables macroscópicas T y V. En los Problemas Ejemplo 6.14 y 6.15 mostramos que $\Delta U, \Delta H$ y $C_P - C_V$ se pueden aunque no se conozca la ecuación de estado para el material de interés, siempre que se conozcan el coeficiente de expansión térmica y la compresibilidad isotérmica.

PROBLEMA EJEMPLO 6.14

1000 g de Hg líquido sufren una transformación reversible desde un estado inicial P_i = 1.00 bar, T_i = 300 K a un estado final P_f = 300 bar, T_f = 600 K. La densidad del Hg es 13534 kg m^{-3}, $b = 18.1 \times 10^{-4}$ K^{-1}, C_P = 27.98 J mol^{-1} K^{-1} y $\kappa = 3.91 \times 10^{-6}$ bar^{-1}, en el intervalo de las variables de este problema. Recuerde de la Sección 3.5 que $C_P - C_V = (TV\,b^2/k)$ y que $C_P < C_V$ para líquidos y sólidos.

a. Calcule ΔU y ΔH para la transformación. Describa el camino supuesto en los cálculos.

b. Compare las contribuciones relativas a ΔU y ΔH a partir del cambio de la presión y el cambio de la temperatura. ¿Se puede despreciar la contribución del cambio en la presión?

Solución

a. Como U es una función de estado, ΔU es independiente del camino. Elegimos el camino reversible $P_i = 1.00$ bar, $T_i = 300$ K $\rightarrow P_i = 3.00$ bar, $T_f = 300$ K $\rightarrow P_f = 300$ bar, $T_f = 600$ K. Nótese que como hemos supuesto que todas las constantes materiales son independientes de P y T en el rango de interés, los valores numéricos calculados dependerán ligeramente del camino elegido. Sin embargo, si se tuvieran apropiadamente en cuenta la dependencia de las constantes del material con P y T, todos los caminos darían el mismo valor de ΔU.

$$\Delta U = \int_{T_i}^{T_f} C_P dT + \int_{V_i}^{V_f} \frac{\beta T - \kappa P}{\kappa} dV$$

Usando la definición $k = -1/V(\partial V/\partial P)_T$, $\ln V_f/V_i = -\kappa(P_f - P_i)$, y $V(P) = V_i e^{-\kappa(P-P_i)}$ podemos expresar $P(V)$ como $P(V) = P_i - (1/\kappa)\ln(V/V_i)$

$$\Delta U = \int_{T_i}^{T_f} C_P dT + \int_{V_i}^{V_f} \left[\frac{\beta T}{\kappa} - \left(P_i - \frac{1}{\kappa}\ln\frac{V}{V_i}\right)\right] dV$$
$$= \int_{T_i}^{T_f} C_P dT + \left(\frac{\beta T}{\kappa} - P_i\right)\int_{V_i}^{V_f} dV + \frac{1}{\kappa}\int_{V_i}^{V_f} \ln\frac{V}{V_i} dV$$

Usando la integral estándar $\int \ln(x/a)dx = -x + x\ln(x/a)$

$$\Delta U = \int_{T_i}^{T_f} C_P dT + \left(\frac{\beta T}{\kappa} - P_i\right)(V_f - V_i) + \frac{1}{\kappa}\left[-V + V\ln\frac{V}{V_i}\right]_{V_i}^{V_f}$$
$$= \int_{T_i}^{T_f} C_P dT + \left(\frac{\beta T}{\kappa} - P_i\right)(V_f - V_i) + \frac{1}{\kappa}\left(V_i - V_f + V_f \ln\frac{V_f}{V_i}\right)$$

$$V_i = \frac{m}{\rho} = \frac{1.000\ \text{kg}}{13534\ \text{kg m}^{-3}} = 7.388 \times 10^{-5}\,\text{m}^3$$

$$V_f = V_i e^{-\kappa(P_f - P_i)} V_f = 7.388 \times 10^{-5}\,\text{m}^3 \exp(-3.91 \times 10^{-6}\,\text{bar}^{-1} \times 299\ \text{bar})$$
$$= 7.379 \times 10^{-5}\,\text{m}^3$$

$$V_f - V_i = -8.63 \times 10^{-8}\,\text{m}^3$$

$$\Delta U = \frac{1000\ \text{g}}{200.59\ \text{g mol}^{-1}} \times 27.98\ \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times (600\ \text{K} - 300\ \text{K})$$
$$- \left(\frac{18.1 \times 10^{-4}\ \text{K}^{-1} \times 300\ \text{K}}{3.91 \times 10^{-6}\,\text{bar}^{-1}} - 1.00\ \text{bar}\right) \times \frac{10^5\,\text{Pa}}{1\ \text{bar}} \times 8.63 \times 10^{-8}\,\text{m}^3$$
$$+ \frac{1}{3.91 \times 10^{-6}\,\text{bar}^{-1}} \times \frac{10^5\,\text{Pa}}{1\ \text{bar}} \times \left(\begin{array}{l} 8.63 \times 10^{-8}\,\text{m}^3 + 7.379 \times 10^{-5}\,\text{m}^3 \\ \times \ln\dfrac{7.380 \times 10^{-5}\,\text{m}^3}{7.388 \times 10^{-5}\,\text{m}^3} \end{array}\right)$$
$$= 41.8 \times 10^3\,\text{J} - 1.20 \times 10^3\,\text{J} + 1.1\ \text{J} \approx 40.4 \times 10^3\,\text{J}$$

Usando la relación

$$V(P, 600\text{ K}) = [1 + \beta(600\text{ K} - 300\text{ K})]V(P_i, 300\text{ K})e^{-\kappa(P-P_i)} = V'e^{-\kappa(P-P_i)}$$

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_P dT + \int_{P_i}^{P_f} V\ dP = \int_{T_i}^{T_f} C_P dT + V'e^{\kappa P_i}\int_{P_i}^{P_f} e^{-\kappa P}\ dP$$

$$= nC_{P,m}(T_f - T_i) + \frac{V_i' e^{\kappa P_i}}{\kappa}(e^{-\kappa P_i} - e^{-\kappa P_f})$$

$$= \frac{1000\text{ g}}{200.59\text{ g mol}^{-1}} \times 27.98\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times (600\text{ K} - 300\text{ K})$$

$$+ 7.388 \times 10^{-5}\,\text{m}^3 \times (1 + 300\text{ K} \times 18.1 \times 10^{-4}\text{ K}^{-1})$$

$$\times \frac{\exp(3.91 \times 10^{-6}\,\text{bar}^{-1} \times 1\text{ bar})}{3.91 \times 10^{-6}\text{ bar}^{-1}}$$

$$\times \left[\exp(-3.91 \times 10^{-6}\,\text{bar}^{-1} \times 1\text{ bar}) - \exp(-3.91 \times 10^{-6}\,\text{bar}^{-1} \times 299\text{ bar})\right]$$

$$\Delta H = 41.8 \times 10^3\,\text{J} + 0.033\text{ J} = 41.8 \times 10^3\,\text{J}$$

b. La contribución dependiente de la temperatura a ΔU es 97.1% del cambio total de U, y el correspondiente valor para ΔH es ~ 100%. La contribución del cambio en la presión a ΔU es pequeña y despreciable para ΔH.

PROBLEMA EJEMPLO 6.15

En el Problema Ejemplo previo, hemos supuesto que $C_P = C_V$.

a. Use $C_{P,m} - C_{V,m} = TV_m\beta^2/\kappa$ y el valor determinado experimentalmente $C_{P,m}$ = 27.98 J mol^{-1} K^{-1} para obtener un valor de $C_{V,m}$ para el Hg(l) a 300 K.

b. ¿La suposición de que $C_{P,m} \sim C_{V,m}$ en el Problema Ejemplo 6.14 introduce un error apreciable en el cálculo de ΔU y ΔH?

Solución

a. $$C_{P,m} - C_{V,m} = \frac{TV_m\beta^2}{\kappa} = \frac{300\text{ K} \times \dfrac{0.20059\text{ kg mol}^{-1}}{13534\text{ kg m}^3} \times (18.1 \times 10^{-4}\,\text{K}^{-1})^2}{3.91 \times 10^{-6}\,\text{Pa}^{-1}}$$

$$= 3.73 \times 10^{-3}\text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$C_{V,m} = C_{P,m} - \frac{TV_m\beta^2}{\kappa}$$

$$= 27.98\text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} - 3.73 \times 10^{-3}\,\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \approx 27.98\text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

b. ΔU y ΔH no se alteran al suponer que $C_{P,m} \sim C_{V,m}$. Es una muy buena aproximación hacer $C_P = C_V$ para un líquido o un sólido

Vocabulario

barrera de activación
cociente de presiones de reacción
constante de equilibrio termodinámico
ecuación de Gibbs–Helmholtz
energía de Gibbs
energía de Gibbs molar convencional

energía de Helmholtz
extensión de la reacción
mecanismo de reacción
potencial químico
relaciones de Maxwell
trabajo de no expansión máximo
variables naturales

Cuestiones sobre conceptos

C6.1 ¿Bajo qué circunstancias $dA \leq 0$ es una condición que define la espontaneidad de un proceso?

C6.2 ¿Bajo qué circunstancias $dG \leq 0$ es una condición que define la espontaneidad de un proceso?

C6.3 ¿Qué función de estado termodinámico da una medida del trabajo eléctrico máximo que se puede efectuar en una célula de combustible?

C6.4 Invocando la dependencia del potencial con la presión del potencial químico, demuestre que si se abre la válvula que separa un vaso de A puro de un vaso conteniendo una mezcla de A y B, tendrá lugar la mezcla. Tanto A como B son gases ideales y la presión inicial en ambos vasos es 1 bar.

C6.5 ¿En qué condiciones se cumple que $K_P = K_x$?

C6.6 Se encuentra que K_P es independiente de T para una reacción química particular. ¿Qué dice este hecho de la reacción?

C6.7 La reacción A + B → C + D está en equilibrio para ξ = 0.1. ¿Qué nos dice sobre la variación de G_{puro} con ξ?

C6.8 La reacción A + B → C + D está en equilibrio para ξ = 0.5. ¿Qué nos dice sobre la variación de G_{puro} con ξ?

C6.9 ¿Por qué es razonable hacer el potencial químico de una sustancia pura líquida o sólida igual al potencial químico de su estado estándar a una temperatura independientemente de la presión al considerar el equilibrio químico?

C6.10 ¿Es válida la Ecuación $(\partial U/\partial V)_T = (\beta T - \kappa P)/\kappa$ para líquidos, sólidos y gases?

C6.11 ¿Cuál es la relación entre K_P para las dos reacciones $3/2H_2 + 1/2N_2 \rightarrow NH_3$ y $3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$?

Problemas

P6.1 Calcule el trabajo de no expansión máximo que se puede obtener de la combustión de benceno (l) y de $H_2(g)$ por gramo y por mol en condiciones estándar. ¿Está claro, a partir de este cálculo por qué se desarrollan para aplicaciones móviles las células de combustible basadas en la oxidación de H_2?

P6.2 Calcule ΔA para la compresión isotérmica de 2.00 moles de un gas ideal a 298 K a partir de un volumen inicial de 35.0 L hasta un volumen final de 12.0 L. ¿Tiene importancia que el camino sea reversible o irreversible?

P6.3 Calcule ΔG para una expansión isoterma de 2.50 moles de un gas ideal a 350 K a partir de un presión inicial de 10.5 bar a una presión final de 0.500 bar.

P6.4 Se expande una muestra de 2.50 mol de un gas ideal a 298 K desde un volumen inicial de 10.0 L hasta un volumen final de 50.0 L. Calcule ΔG y ΔA para este proceso para (a) un camino reversible isotérmico y (b) una expansión isotérmica frente a una presión externa constante de 0.750 bar. Explique por qué ΔG y ΔA difieren o no entre sí.

P6.5 La dependencia de G con la presión es muy diferente para fase gas y condensada. Calcule G_m(C, *sólido*, *grafito*, 100 bar, 298.15 K) y G_m(He, g, 100 bar, 298.15 K) relativos a sus valores de estado estándar. ¿En qué factor es mayor el cambio de G_m para el He respecto al grafito?

P6.6 Suponiendo que ΔH_f° es constante en el intervalo 275 K – 600 K, calcule ΔG_f° (H_2O, g, 525 K).

P6.7 Calcule $\Delta G^\circ_{reacción}$ para la reacción $CO(g) + 1/2\, O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ a 298.15 K. Calcule $\Delta G^\circ_{reacción}$ a 650 K suponiendo que $\Delta H^\circ_{reacción}$ es constante en el intervalo de temperaturas de interés.

P6.8 Calcule $\Delta A^\circ_{reacción}$ y $\Delta G^\circ_{reacción}$ para la reacción $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$ a 298 K a partir de la entalpía de combustión del metano y las entropías de reactantes y productos.

P6.9 Consideremos el equilibrio $C_2H_6(g) \leftrightarrow C_2H_4(g) + H_2(g)$. A 1000 K y a una presión total constante de 1 atm, se introduce $C_2H_6(g)$ en un vaso de reacción. La presión total se mantiene constante a 1 atm y la composición de equilibrio de la mezcla en porcentaje molar es $H_2(g)$: 26%, $C_2H_4(g)$: 26%, y $C_2H_6(g)$: 48%.

a. Calcule K_P a 1000 K.

b. Si $\Delta H^\circ_{reacción}$ = 137.0 kJ mol^{-1}, calcule el valor de K_P a 298.15K.

c. Calcule $\Delta G^\circ_{reacción}$ para esta reacción a 298.15 K.

P6.10 Consideremos el equilibrio $NO_2(g) \leftrightarrow NO(g) + 1/2O_2(g)$. Se sitúa un mol de $NO_2(g)$ en un vaso y se permite que alcance el equilibrio a una presión total de 1 atm.

Un análisis del contenido del vaso da los siguientes resultados:

T	700 K	800 K
P_{NO}/P_{NO_2}	0.872	2.50

a. Calcule K_P a 700 y 800 K.

b. Calcule $\Delta G^\circ_{reacción}$ para esta reacción a 298.15 K, suponiendo que $\Delta H^\circ_{reacción}$ es independiente de la temperatura.

P6.11 Consideremos el equilibrio $CO(g) + H_2O(g) \leftrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$. A 1000 K, la composición de la mezcla de reacción es

Sustancia	$CO_2(g)$	$H_2(g)$	$CO(g)$	$H_2O(g)$
Moles %	27.1	27.1	22.9	22.9

a. Calcule K_P y $\Delta G^\circ_{reacción}$ a 1000 K.

b. Dada la respuesta de la parte (a), use ΔH°_f de las especies en reacción para calcular $\Delta G^\circ_{reacción}$ a 298.15 K. Suponga que $\Delta H^\circ_{reacción}$ es independiente de la temperatura.

P6.12 Consideremos la reacción $FeO(s) + CO(g) \leftrightarrow Fe(s) + CO_2(g)$ para la cual K_P tiene los siguientes valores:

T	600°C	1000°C
K_P	0.900	0.396

a. Calcule $\Delta G^\circ_{reacción}$, $\Delta S^\circ_{reacción}$ y $\Delta H^\circ_{reacción}$ para esta reacción a 600°C. Suponer que $\Delta H^\circ_{reacción}$ es independiente de la temperatura.

b. Calcule la fracción molar de $CO_2(g)$ presente en fase gas a 600°C.

P6.13 Si la reacción $Fe_2N(s) + 3/2H_2(g) \leftrightarrow 2Fe(s) + NH_3(g)$ alcanza el equilibrio a una presión total de 1 atm, el análisis del gas muestra que a 700 y 800 K, $P_{NH_3}/P_{H_2} = 2.165$ y 1.083, respectivamente, si inicialmente sólo estaba presente $H_2(g)$ en la fase gas y $Fe_2N(s)$ estaba en exceso.

a. Calcule K_P a 700 y 800 K.

b. Calcule $\Delta S^\circ_{reacción}$ a 700 K y 800 K y $\Delta H^\circ_{reacción}$ suponiendo que es independiente de la temperatura.

c. Calcule $\Delta G^\circ_{reacción}$ para esta reacción a 298.15 K.

P6.14 En la siguiente tabla se dan los valores de la entalpía de formación y la energía de Gibbs y $\log_{10} K_P$ para las reacciones de formación de los distintos isómeros del C_5H_{10} en fase gas y a 25°C:

Sustancia	ΔH°_f(kJ mol^{-1})	ΔG°_f(kJ mol^{-1})	$\log_{10} K_P$
A = 1-penteno	-20.920	78.605	-13.7704
B = cis-2-penteno	-28.075	71.852	-12.5874
C = trans-2-penteno	-31.757	69.350	-12.1495
D = 2-metil-1-buteno	-36.317	64.890	-11.3680
E = 3-metil-1-buteno	-28.953	74.785	-13.1017
F = 2-metil-2-buteno	-42.551	59.693	-10.4572
G = ciclopentano	-77.24	38.62	-6.7643

Considere el equilibrio A ↔ B ↔ C ↔ D ↔ E ↔ F ↔ G, que podría establecerse usando el catalizador adecuado.

a. Calcule las ratios molares A/G, B/G, C/G, D/G, E/G, F/G presentes en el equilibrio a 25°C.

b. ¿Dependen estas ratios de la presión total?

c. Calcule los porcentajes molares de las distintas especies en la mezcla de equilibrio.

P6.15 Calcular el error suponiendo que $\Delta H^\circ_{reacción}$ es independiente de T para una reacción específica. Los siguientes datos están dados para 25° C:

Compuesto	CuO(s)	Cu(s)	$O_2(g)$
ΔH°_f (kJ mol21)	2157		
ΔG°_f (kJ mol21)	2130		
$C^\circ_{P,m}$ (J K21 mol21)	42.3	24.4	29.4

a. A partir de la Ecuación (6.71),

$$\int_{K_P(T_0)}^{K_P(T_f)} d \ln K_P = \frac{1}{R}\int_{T_0}^{T_f} \frac{\Delta H^\circ_{reacción}}{T^2} dT$$

En buena aproximación, podemos suponer que las capacidades caloríficas son independientes de la temperatura en un intervalo limitado de temperatura, dando $\Delta H^\circ_{reacción}(T) = \Delta H^\circ_{reacción}(T_0) + \Delta C_P (T - T_0)$ donde $\Delta C_P = \sum_i v_i C_{P,m}(i)$. Integrando la ecuación (6.71), mostramos que

$$\ln K_P(T) = \ln K_P(T_0) - \frac{\Delta H^\circ_{reacción}(T_0)}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)$$

$$+ \frac{T_0 \times \Delta C_P}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + \frac{\Delta C_P}{R} \ln \frac{T}{T_0}$$

b. Usando el resultado de la parte (a), calcule la presión de equilibrio del oxígeno sobre el cobre y CuO(s) a 1200 K. ¿Cómo está relacionado este valor con K_P de la reacción $2CuO(s) \leftrightarrow 2Cu(s) + O_2(g)$?

c. ¿Qué valor obtendríamos si suponemos que $\Delta H^\circ_{reacción}$ fuera constante a su valor a 298.15 K hasta 1200 K?

P6.16 Demuestre que

$$\left[\frac{\partial(A/T)}{\partial(1/T)}\right]_V = U$$

Escriba una expresión análoga a la Ecuación (6.35) que permitiera relacionar ΔA a dos temperaturas.

P6.17 Calcule $\mu^{mezcla}_{O_2}$ (298.15 K, 1 bar) para el oxígeno en el aire, suponiendo que la fracción molar de O_2 en aire es 0.200.

P6.18 Una muestra conteniendo 2.25 moles de He (1 bar, 298 K) está mezclada con 3.00 moles de Ne (1 bar, 298 K) y 1.75 moles de Ar (1 bar, 298 K). Calcular ΔG_{mezcla} y ΔS_{mezcla}.

P6.19 Tenemos unos contenedores de H_2 y He a 298 K y 1 atm de presión. Calcular ΔG_{mezcla} relativo a los gases sin mezclar de

a. una mezcla de 10 moles de H_2 y 10 moles de He.

b. una mezcla de 10 moles de H_2 y 20 moles de He.

c. Calcule ΔG_{mezcla} si se añaden 10 moles de He puro a la mezcla de 10 moles de H_2 y 10 moles de He.

P6.20 Una mezcla de gases con 4 moles de Ar, x moles de Ne, e y moles de Xe se prepara a una presión de 1 bar y una temperatura de 298 K. El número total de moles en la mezcla es tres veces el de Ar. Escriba una expresión para ΔG_{mezcla} en términos de x. ¿A qué valor de x tiene un valor mínimo ΔG_{mezcla} ? Calcule ΔG_{mezcla} para este valor de x.

P6.21 En el Problema Ejemplo 6.8, se calculó que K_P era igual a 3.32×10^3 a 298.15 K para la reacción $CO(g) + H_2O(l) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)$. ¿A qué temperatura $K_P = 5.00 \times 10^3$? ¿Cuál es el valor más alto que puede tener K_P cambiando la temperatura? Suponer que $\Delta H^\circ_{reacción}$ es independiente de la temperatura.

P6.22 Suponiendo que $\Delta H^\circ_{reacción}$ es constante en todo el intervalo 298–600 K calcule K_P a 550 K para la reacción $N_2O_4(l) \rightarrow 2NO_2(g)$.

P6.23 Calcule K_P a 475 K para la reacción $NO(g) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow NO_2(g)$ suponiendo que $\Delta H^\circ_{reacción}$ es constante en todo el intervalo 298–600 K. ¿Es de esperar que K_P aumente o disminuya cuando la temperatura aumente hasta 550 K?

P6.24 Calcule el grado de disociación de N_2O_4 en la reacción $N_2O_4(g) \rightarrow 2NO_2(g)$ a 250 K y una presión total de 0.500 bar. ¿Es de esperar que el grado de disociación aumente o disminuya cuando la temperatura aumente a 550 K? Suponga que $\Delta H^\circ_{reacción}$ es independiente de temperatura.

P6.25 Queremos diseñar una fuente de efusión para los átomos de Br a partir de $Br_2(g)$. Si la fuente opera a una presión total de 20 Torr, ¿qué temperatura se requiere para producir un grado de disociación de 0.50? ¿Qué valor de la presión aumentaría el grado de disociación hasta 0.65 a esta temperatura?

P6.26 Una muestra conteniendo 2.00 moles de N_2 y 6.00 moles de H_2 se sitúan en un vaso de reacción y alcanza el equilibrio a 20.0 bar y 750 K en la reacción $1/2\ N_2(g) + 3/2\ H_2(g) \rightarrow NH_3(g)$.

a. Calcule K_P a esta temperatura.

b. Obtenga una ecuación que relacione K_P y la extensión de la reacción como en el Problema Ejemplo 6.9.

c. Usando una solución numérica de la ecuación, calcule el número de moles de cada especie presentes en el equilibrio.

P6.27 Considere el equilibrio de la reacción $3O_2(g) \leftrightarrow 2O_3(g)$, con $\Delta H^\circ_{reacción} = 285.4 \times 10^3$ J mol^{-1} a 298 K. Suponga que $\Delta H^\circ_{reacción}$ es independiente de la temperatura.

a. Sin efectuar cálculos, prediga cuándo la posición de equilibrio se desplazará hacia los reactantes o productos conforme aumente la presión.

b. Sin efectuar cálculos, prediga cuándo la posición de equilibrio se desplazará hacia los reactantes o productos conforme aumente la temperatura.

c. Calcule K_P a 550 K.

d. Calcule K_x a 550 K y 0.500 bar.

P6.28 Sitúe 2.00 moles de $NOCl(g)$ en un vaso de reacción. El equilibrio se establece con respecto a la reacción de descomposición $NOCl(g) \leftrightarrow NO(g) + 1/2\ Cl_2(g)$.

a. Deduzcar una expresión para K_P en términos de la extensión de la reacción ξ.

b. Simplifique la expresión del apartado (a) en el límite en que ξ es muy pequeño.

c. Calcule ξ y el grado de disociación de NOCl en el límite en que ξ es muy pequeño a 375 K y una presión de 0.500 bar.

d. Resuelva la expresión deducida en el apartado (a) usando una solución numérica para las condiciones establecidas en la parte previa. ¿Cuál es el error relativo de ξ cuando se usa la aproximación del apartado (b)?

P6.29 $Ca(HCO_3)_2(s)$ se descompone a temperaturas elevadas de acuerdo con la ecuación estequiométrica $Ca(HCO_3)_2(s) \rightarrow CaCO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$.

a. Si se pone $Ca(HCO_3)_2(s)$ puro en un vaso sellado, el aire se bombea fuera y se calientan el vaso y su contenido, la presión total es 0.115 bar. Determinar K_P en esas condiciones.

b. Si el vaso inicialmente también contiene 0.225 bar de $H_2O(g)$, ¿Cuál es la presión parcial del $CO_2(g)$ en el equilibrio?

P6.30 Suponga que un vaso sellado a una presión constante de contiene 2.00 moles de $NO_2(g)$. Se permite que el sistema se equilibre con respecto a la reacción $2\ NO_2(g) \leftrightarrow N_2O_4(g)$. El número de moles de $NO_2(g)$ y $N_2O_4(g)$ en el equilibrio es $2.00 - 2\xi$ y ξ , respectivamente, donde ξ es la extensión de la reacción.

a. Deduzca una expresión para la entropía de mezcla en función de ξ.

b. Determine gráficamente el valor de ξ para el que ΔS_{mezcla} tiene un valor máximo.

c. Escriba una expresión de G_{puro} en función de ξ. Usar la Ecuación 6.34 para obtener valores de G°_m para el NO_2 y N_2O_4.

d. Represente $G_{mezcla} = G_{puro} + \Delta G_{mezcla}$ en función de ξ para $T = 298$ K y determine gráficamente el valor de ξ para el que G_{mezcla} tiene su valor máximo. ¿Es este valor el mismo que para el apartado (b)?

CAPÍTULO 7

Las propiedades de los gases reales

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

La ley del gas ideal sólo es precisa para gases con bajos valores de densidad. Para diseñar las plantas de producción que usan gases reales a altas presiones, son necesarias las ecuaciones de estado de los gases reales válidas a elevadas densidades. Tales ecuaciones deben tener en cuenta el volumen finito de las moléculas, el potencial intermolecular y describir precisamente, dentro de su rango de validez, la relación P–V de un gas dado a un valor fijo de T. Sin embargo, no se pueden usar para comparar gases diferentes, debido a que contienen parámetros que tienen valores únicos para un gas dado. Por tanto, es conveniente introducir variables adimensionales reducidas en lugar de P, V y T. Las ecuaciones de estado expresadas en términos de variables reducidas son útiles para estimar el volumen de un gas real para valores dados de P y T. Una consecuencia adicional de la no idealidad es que el potencial químico de un gas real debe expresarse en términos de su fugacidad más que su presión parcial. Deben usarse las fugacidades en lugar de las presiones para calcular la constante de equilibrio termodinámico K_P para un gas real. ■

7.1 Gases reales y gases ideales

Hasta ahora, la ecuación de estado de los gases ideales se ha supuesto que es suficientemente precisa para describir la relación P–V–T para un gas real. Esta suposición ha permitido calcular el trabajo de expansión y la constante de equilibrio K_P, en términos de las presiones parciales, usando la ley del gas ideal. De hecho, la ley del gas ideal proporciona una descripción precisa de la relación P–V–T para muchos gases, como el He, para un amplio rango de valores de P, V y T. Sin embargo, describe la relación P–V para el agua con un ±10% sólo para $T > 1300$ K, según se muestra en la Sección 7.4. ¿Cuál es la explicación del diferente comportamiento de He y H_2O? ¿Es posible deducir una ecuación de estado "universal" que pueda usarse para describir la relación P–V en gases tan diferentes como He y H_2O?

En la Sección 1.5, se discuten las dos principales deficiencias del modelo microscópico en el que está basado la ley del gas ideal. La primera suposición es que las moléculas de gas son masas puntuales. Sin embargo, las moléculas ocupan un volumen finito y, por tanto, un gas real no se puede comprimir a un volumen que es menor que el volumen molecular total. La segunda suposición es que las moléculas de gas no interactúan, pero las moléculas de un gas real interactúan entre sí mediante un potencial como el descrito en la Figura 1.6. Debido a que el potencial tiene una extensión espacial finita, su efecto es despreciable a bajas densidades, que corresponden a grandes distancias entre las moléculas. Adicionalmente, a bajas densidades, el volumen molecular es despreciable comparado con el volumen que ocupa el gas. Por tanto,

la relación P–V–T de un gas real es la misma que la de un gas ideal a densidades suficientemente bajas y altas temperaturas. A altas densidades y bajas temperaturas, las interacciones moleculares no se pueden despreciar. Debido a esas interacciones, la presión de un gas real puede ser más alta o más baja que la de un gas ideal a la misma densidad y temperatura. ¿Qué determina cuál de los dos casos es aplicable? Las cuestiones planteadas en esta sección son los temas más importantes a elucidar en este capítulo.

7.2 Ecuaciones de estado para gases reales y su rango de aplicabilidad



7.1 La ecuación de estado de van der Waals

En esta sección, se discuten varias ecuaciones de estado para gases reales. También se discute el rango de las variables P, V y T en el que describen precisamente un gas real. Tales ecuaciones de estado deben exhibir un comportamiento P–V–T límite idéntico al de un gas ideal a baja densidad. También deben modelar correctamente las desviaciones del comportamiento del gas ideal que exhiben los gases reales a densidades moderadas y elevadas. Las dos primeras ecuaciones de estado aquí consideradas incluyen dos parámetros, a y b, que deben determinarse experimentalmente para un gas dado. El parámetro a es una medida de la fuerza de la parte atractiva del potencial intermolecular, y b es una medida del volumen mínimo que puede ocupar un mol de moléculas. Las ecuaciones de estado del gas real deben contemplar como ecuaciones empíricas cuya forma funcional se ha elegido ajustando los datos P–V–T determinados experimentalmente. La **ecuación de estado de van der Waals** es la más ampliamente usada:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \tag{7.1}$$

Una segunda ecuación de estado útil es la **ecuación de estado de Redlich-Kwong**, que viene dada por

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T}}\frac{1}{V_m(V_m + b)} = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{\sqrt{T}}\frac{1}{V(V + nb)} \tag{7.2}$$

Pese a que se usan los mismos símbolos para los parámetros a y b en ambas ecuaciones de estado, tienen valores diferentes para un mismo gas.

La Figura 7.1 muestra que el grado en el que las ecuaciones de estado del gas ideal, de van der Waals y de Redlich-Kwong predicen correctamente el comportamiento P–V del CO_2 que depende de P, V y T. A 426 K, las tres ecuaciones de estado reproducen el comportamiento P–V razonablemente bien en el rango mostrado, teniendo la ley del gas ideal el mayor error. En contraste, las tres ecuaciones de estado dan resultados significativamente diferentes a 310 K. La ley del gas ideal da errores inaceptablemente grandes y la ecuación de Redlich-Kwong es más precisa que la de van der Waals. Volveremos a hablar sobre el rango en el que la ley del gas ideal es razonablemente precisa cuando discutamos el factor de compresión en la Sección 7.3.

Una tercera ecuación muy usada en los gases reales es la **ecuación de estado de - Beattie-Bridgeman**. Esta ecuación usa cinco parámetros determinados experimentalmente para ajustar los datos P–V–T. Debido a su complejidad, no se usa en este capítulo.

$$P = \frac{RT}{V_m^2}\left(1 - \frac{c}{V_m T^3}\right)(V_m + B) - \frac{A}{V_m^2} \quad \text{con} \tag{7.3}$$

$$A = A_0\left(1 - \frac{a}{V_m}\right) \quad \text{y} \quad B = B_0\left(1 - \frac{b}{V_m}\right)$$

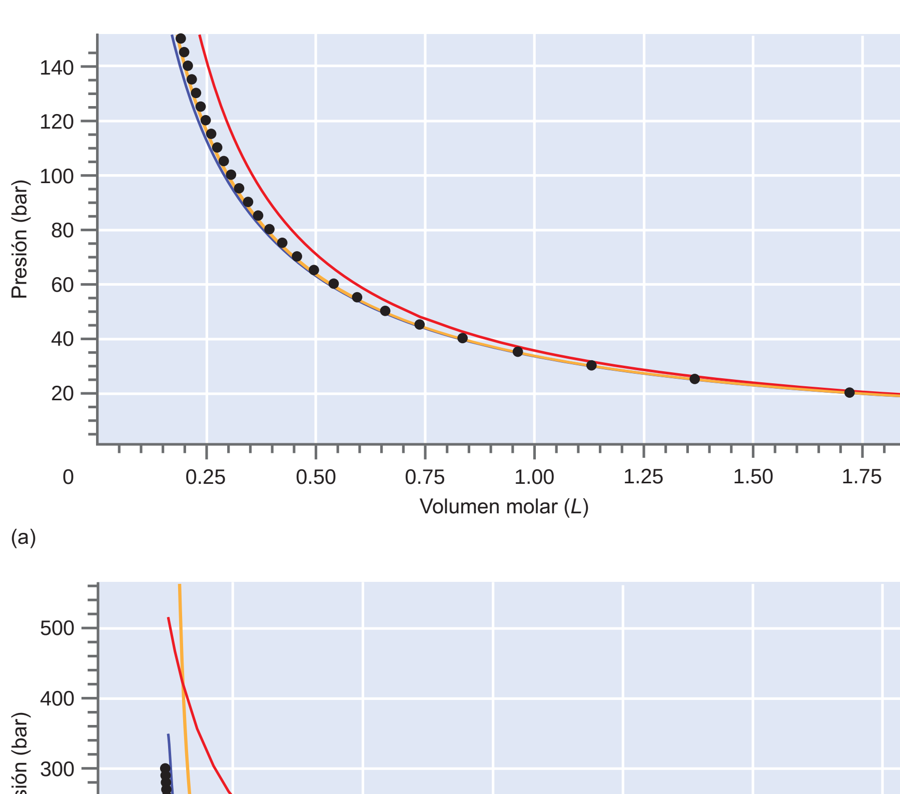


FIGURA 7.1
Isotermas para el CO_2 a (a) 426 K y (b) 310 K usando la ecuación de estado de van der Waals (curva amarilla), la ecuación de estado de Redlich-Kwong (curva azul), y la ecuación de estado del gas ideal (curva roja). Los puntos negros son los valores precisos tomados de *NIST Chemistry Webbook*.

Una ecuación de estado importante para los gases reales que tiene una forma diferente de cualquiera de las otras ecuaciones anteriores es la **ecuación de estado del virial** que se escribe como una serie de potencias en $1/V_m$

$$P = RT\left[\frac{1}{V_m} + \frac{B(T)}{V_m^2} + \ldots\right] \quad (7.4)$$

La serie de potencias no converge a altas presiones en las que V_m se hace pequeño. A $B(T), C(T)$ y sucesivos se les denomina segundo, tercer y así sucesivamente, coeficientes del virial. Esta ecuación está más firmemente basada en la teoría que las tres ecuaciones discutidas previamente debido a que un desarrollo en serie siempre es válido en su intervalo de convergencia. En la práctica, la serie se finaliza, usualmente, en el segundo coeficiente del virial debido a que no se obtienen fácilmente los valores para los coeficientes más altos. La Tabla 7.1 (*véase* Apéndice B, Tablas de datos) relaciona los valores del segundo coeficiente del virial para gases seleccionados a diferentes temperaturas. Si $B(T)$ es negativo (positivo), la parte atractiva del potencial (repulsiva) domina a ese valor de T. Se puede usar la Termodinámica estadística para relacionar los coeficientes del virial con la función energía potencial intermolecular. Como mostraremos en los problemas del final del capítulo, $B(T)$ para un gas de van der Waals viene dado por $B(T) = b - (a/RT)$.

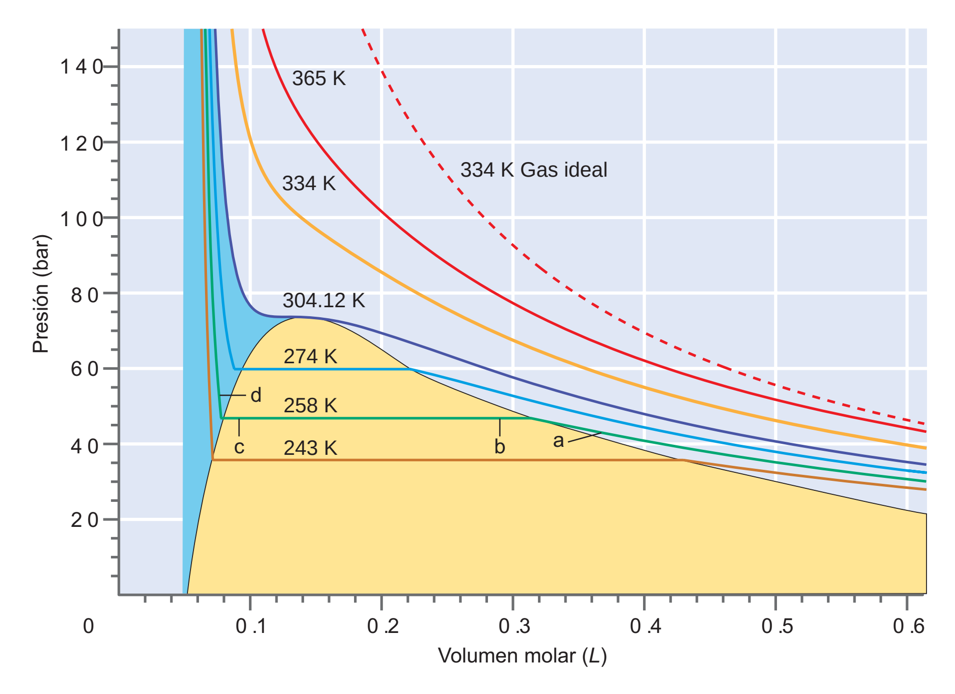


FIGURA 7.2
Isotermas calculadas para el CO_2, modeladas como un gas de van der Waals. Se muestran las regiones de gas y líquido (azul) y la región de coexistencia gas-líquido (amarilla). La curva de puntos se calculó usando la ley del gas ideal. La isoterma a $T = 304.12$ K corresponde a la temperatura crítica y se denomina isoterma crítica.

La limitación principal de la ley del gas ideal es que no predice que un gas se pueda licuar en condiciones apropiadas. Consideremos el diagrama P–V para el CO_2 contenido en la Figura 7.2. (Es aproximado porque se basa en una Ecuación de estado de van der Waals, en lugar de en datos experimentales.) Cada una de las curvas es una isoterma correspondiente a una temperatura fija. Se muestra el comportamiento predicho por la ley del gas ideal para $T = 334$ K. Consideremos la isoterma para $T = 258$ K. Partiendo de valores grandes de V, la presión crece cuando V disminuye y entonces llega a ser constante en un rango de valores de V. El valor de V para el que P llega a ser constante depende de T. Además, conforme el volumen del sistema decrece, la presión de repente aumenta rápidamente al diminuir V.

La razón de esta dependencia inusual de P con V_m se aclara cuando el experimento se lleva a cabo en el conjunto pistón cilindro transparente de la Figura 7.3. Este sistema consta de una o dos fases separadas por una interfase pronunciada, dependiendo de los valores de T y V_m. Para los puntos a, b, c y d en la isoterma de 258 K de la Figura 7.2, el sistema tiene la siguiente composición: en el punto a, el sistema consta enteramente de $CO_2(g)$. Sin embargo, en los puntos b y c, una interfase nítida separa $CO_2(g)$ y $CO_2(l)$. A lo largo de la línea que une los puntos b y c, el sistema contiene $CO_2(g)$ y $CO_2(l)$ en equilibrio entre sí. La proporción de líquido a gas cambia, pero la presión permanece constante. La dependencia con la temperatura de la presión de equilibrio se llama **presión de vapor** del líquido.

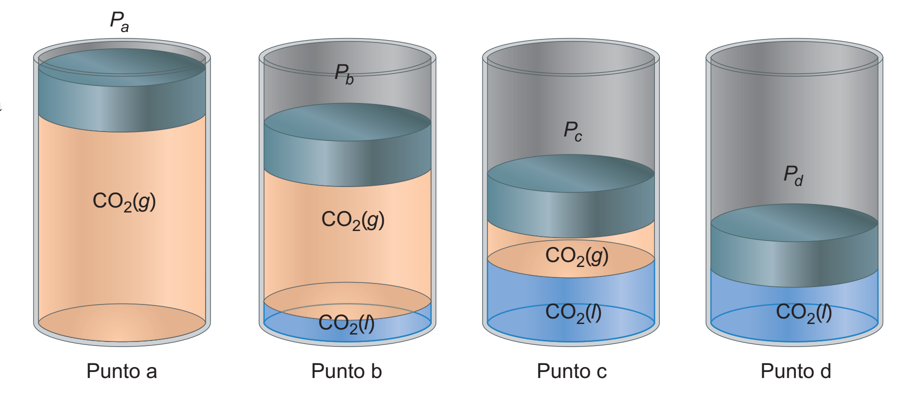


FIGURA 7.3
Se muestra el volumen y la composición de un sistema conteniendo CO_2 a 258 K en los puntos a, b, c y d indicados en la Figura 7.2. Los volúmenes de líquido y gas no se muestran a escala.

Además, cuando el volumen decrece lo suficiente, el sistema llega de nuevo a ser una fase única, constando sólo de CO_2(l). La presión cambia suavemente con el aumento de V, si $V > 0.33$ L porque el CO_2(g) es muy compresible. Sin embargo, la presión cambia rápidamente con la disminución de V si $V < 0.6$ L debido a que $CO_2(l)$ es casi incompresible. En la Figura 7.2 se muestran las regiones de fase única y la región de coexistencia de dos fases.

Si el mismo experimento se lleva a cabo a temperaturas sucesivamente mayores, se encuentra que el rango de V_m en el que están presentes dos fases se hace más pequeño, como se ve en las isotermas de 243, 258 y 274 K de la Figura 7.2. La temperatura a la que el rango de V_m se contrae a un valor único se denomina temperatura crítica, T_c. Para CO_2, $T_c = 304.12$ K. A $T = T_c$, la isoterma exhibe un punto de inflexión de forma que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_{T=T_c} = 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_{T=T_c} = 0 \tag{7.5}$$

¿Cuál es el significado de la temperatura crítica? El comportamiento crítico se discutirá en el Capítulo 8. En este momento, es suficiente saber que cuando se aproxima al punto crítico, la densidad del $CO_2(l)$ disminuye y la densidad del $CO_2(g)$ aumenta, y a $T = T_c$, ambas densidades son iguales. Por encima de T_c, no se observa interfase en el experimento descrito en la Figura 7.3, y a partir de ahí las fases líquida y gas no se pueden distinguir. Entonces se usa el término fluido supercrítico. Como se discutirá en el Capítulo 8, T_c y los correspondientes valores de P_c y V_c, que se denominan constantes criticas, adquieren un significado especial para describir el diagrama de fases de una sustancia pura. Las constantes críticas para una serie de sustancias se relacionan en la Tabla 7.2 (*véase* Apéndice B, Tablas de datos).

Los parámetros a y b para las ecuaciones de estado de van der Waals y Redlich-Kwong se eligen de forma que la ecuación de estado reproduzca los datos del gas real. Esto se puede hacer usando los valores de P, V y T en el punto crítico, T_c, P_c y V_c como se muestra en el Problema Ejemplo 7.1. Los parámetros a y b calculados de esta forma a partir de las constantes críticas se relacionan en la Tabla 7.4 (*véase* Apéndice B, Tablas de datos).

PROBLEMA EJEMPLO 7.1

A $T = T_c$, $(\partial P/\partial V_m)_{T=T_c} = 0$ y $(\partial^2 P/\partial V_m^2)_{T=T_c} = 0$. Use esta información para determinar a y b de la ecuación de estado de van der Waals en términos de los valores de T_c y P_c determinados experimentalmente.

Solución

$$\left(\frac{\partial\left[\frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}\right]}{\partial V_m}\right)_{T=T_c} = -\frac{RT_c}{(V_{mc} - b)^2} + \frac{2a}{V_{mc}^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2\left[\frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}\right]}{\partial V_m^2}\right)_{T=T_c} = \left(\frac{\partial\left[-\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3}\right]}{\partial V_m}\right)_{T=T_c} = \frac{2RT_c}{(V_{mc} - b)^3} - \frac{6a}{V_{mc}^4} = 0$$

Igualando RT_c en esas dos ecuaciones, obtenemos

$$RT_c = \frac{2a}{V_{mc}^3}(V_{mc} - b)^2 = \frac{3a}{V_{mc}^4}(V_{mc} - b)^3\text{, que se reduce a } \frac{3}{2V_{mc}}(V_{mc} - b) = 1$$

La solución de esta ecuación es $V_{mc} = 3b$. Sustituyendo este resultado en $(\partial P/\partial V_m)_{T=T_c} = 0$ obtenemos

$$-\frac{RT_c}{(V_{mc} - b)^2} + \frac{2a}{V_{mc}^3} = -\frac{RT_c}{(2b)^2} + \frac{2a}{(3b)^3} = 0 \quad \text{o} \quad T_c = \frac{2a}{(3b)^3}\frac{(2b)^2}{R} = \frac{8a}{27Rb}$$

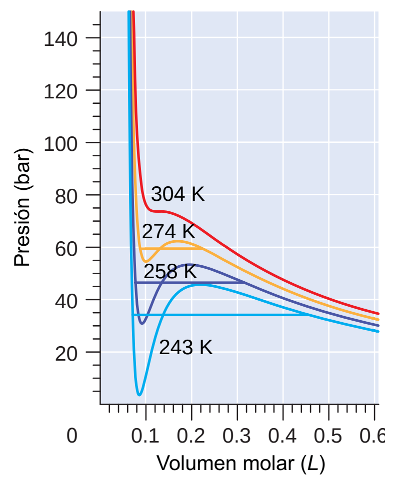


FIGURA 7.4
Isotermas de van der Waals para el CO_2 a las temperaturas indicadas. Se muestra la construcción de Maxwell. No se dan oscilaciones en las isotermas calculadas para $T \geq T_c$.

Sustituyendo estos resultados para T_c y V_{mc} en términos de a y b en la ecuación de van der Waals se obtiene el resultado $P_c = a/27b^2$. Sólo necesitamos dos de las constantes críticas T_c, P_c y V_{mc} para determinar a y b. Debido a que las medidas de P_c y T_c son más precisos que los de V_{mc}, usamos esas constantes para obtener expresiones para a y b. Esos resultados de P_c y T_c se pueden usar para expresar a y b en términos de P_c y T_c. Los resultados son

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad \text{y} \quad a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c}$$

Un análisis similar para la ecuación de Redlich-Kwong proporciona

$$a = \frac{R^2T_c^{5/2}}{9P_c(2^{1/3}-1)} \quad \text{y} \quad b = \frac{(2^{1/3}-1)RT_c}{3P_c}$$

¿Cual es el rango de validez de las ecuaciones de van der Waals y de Redlich-Kwong? Una ecuación de estado de dos parámetros no puede reproducir las isotermas mostradas en la Figura 7.2 para $T < T_c$ porque no puede reproducir bien el rango en el que P es constante o bien la discontinuidad de $(\partial P/\partial V)_T$ al final de este rango. Este fallo se ilustra en la Figura 7.4, en la que se calculan las isotermas usando la ecuación de estado de van der Waals para algunos valores de T de la Figura 7.2. Por debajo de T_c, todas las isotermas calculadas tienen una zona de oscilación que no es física porque V aumenta conforme P aumenta. En la **construcción de Maxwell**, la región de oscilación se reemplaza por la línea horizontal para la cual las áreas por encima y por debajo de la línea son iguales, según se indica en la Figura 7.4. Para generar las isotermas mostradas en la Figura 7.2 se usó la construcción de Maxwell.



7.2 Comparación entre la ley del gas ideal y la ecuación de van der Waals

La construcción de Maxwell se puede justificar sobre bases teóricas, pero la presión de vapor de equilibrio determinada por esta vía para un valor dado de T solamente está en acuerdo cualitativo con el experimento. Las ecuaciones de estado de van der Waals y Redlich-Kwong hacen un reproducen bien las isotermas P–V para los gases reales solamente en la región de una única fase gas, $T > T_c$ y para densidades muy por encima de la densidad crítica, $\rho_c = M/V_{mc}$, donde V_{mc} es el volumen molar en el punto crítico. La ecuación de Beattie-Bridgeman, que tiene tres parámetros ajustables más, es precisa por encima de T_c para densidades elevadas.

7.3 El factor de compresión

¿Cómo de grande es el error de las curvas P–V si se usa la ley del gas ideal en lugar de las ecuaciones de estado de van der Waals o Redlich-Kwong? Para dirimir esta cuestión, es útil introducir el **factor de compresión**, z, definido como

$$z = \frac{V_m}{V_m^{ideal}} = \frac{PV_m}{RT} \tag{7.6}$$

Para un gas ideal, $z = 1$ para todos los valores de P y V_m. Si $z > 1$, el gas real ejerce una presión mayor que la del gas ideal y si $z < 1$, el gas real ejerce una presión más pequeña que la del gas ideal para los mismos valores de T y V_m.

El factor de compresión para un gas dado es una función de la temperatura, como se muestra en la Figura 7.5. En ella, se ha calculado z para el N_2 en dos valores de T usando la ecuación de estado de van der Waals y Redlich-Kwong. Los puntos se calculan a partir de valores precisos de V_m tomados de *NIST Chemistry Workbook*. Pese a que los resultados calculados usando estas ecuaciones no están en acuerdo cuantitativo con los resultados exactos para todos los *valores de* P y T, la tendencia de la dependencia funcional de z con P para diferentes valores de T son correctos. Como es poco práctico depender de los datos tabulados para los gases individuales, centramos nuestra atención en las curvas $z(P)$ calculadas a partir de las ecuaciones de es-

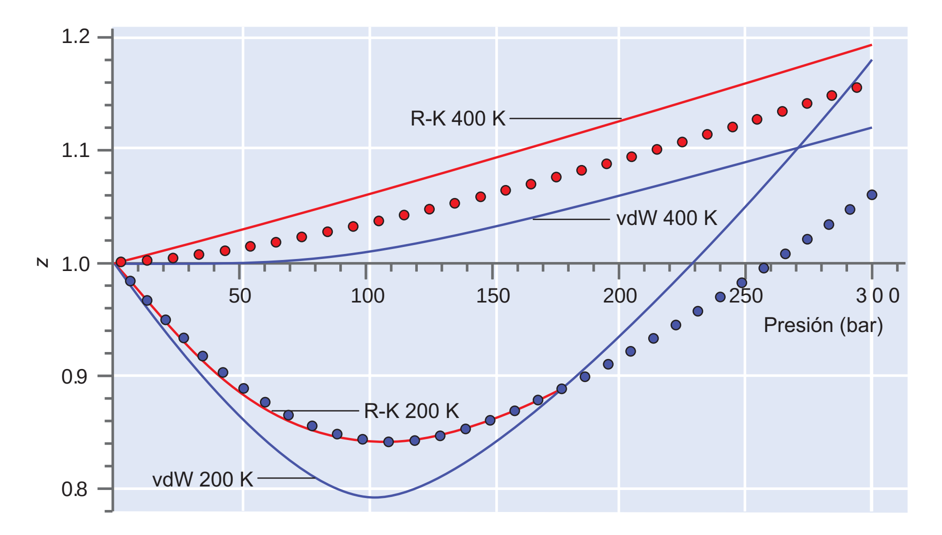


FIGURA 7.5
Factor de compresión calculado para el N_2 en función de la presión para $T = 200$ y 400 K comparado con valores exactos. Las curvas azul y roja se han calculado usando las ecuaciones de estado de van der Waals y Redlich-Kwong, respectivamente. La ecuación de Redlich-Kwong no tiene soluciones con significado físico por encima de $P = 160$ bar para 200 K, donde $r = 2.5r_c$. Los puntos se calculan a partir de valores exactos de V_m tomados de *NIST Chemistry Webbook*.

tado de los gases reales. Ambas ecuaciones, de van der Waals y Redlich-Kwong predicen que para $T = 200$ K, z decrece inicialmente con la presión. El factor de compresión solamente llega a ser mayor que el valor de uno del gas ideal para presiones que superen los 200 bar. Para $T = 425$ K, z aumenta la linealidad de z con T. Esta dependencia funcional también aparece con la ecuación de Redlich-Kwong. La ecuación de van der Waals predice que la pendiente inicial es cero y z aumenta lentamente con P. Para ambas temperaturas, $z \rightarrow 1$ si $P \rightarrow 0$. Este resultado muestra que la ley del gas ideal se cumple si P es suficientemente pequeña.

Para comprender por qué a valores bajos de presión el factor de compresión varía con la temperatura para un gas dado, hacemos uso de la ecuación de estado de van der Waals. Consideremos la variación del factor de compresión con P a T constante,

$$\left(\frac{\partial z}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial z}{\partial\left[RT/V_m\right]}\right)_T = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial z}{\partial\left[1/V_m\right]}\right)_T$$

para un gas de van der Waals en el límite de gas ideal cuando $1/V_m \rightarrow 0$. Como se muestra en el Problema Ejemplo 7.2, se obtiene el resultado $(\partial z/\partial P)_T = 1/RT(b - a/RT)$.

PROBLEMA EJEMPLO 7.2

Demuestre que la pendiente de z en función de P cuando $P \rightarrow 0$ está relacionada con los parámetros de van der Waals por

$$\lim_{p \rightarrow 0}\left(\frac{\partial z}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{RT}\left(b - \frac{a}{RT}\right)$$

Solución

En lugar de diferenciar z con respecto a P, transformamos la derivada parcial a una que implique a V_m:

$$z = \frac{V_m}{V_{m,ideal}} = \frac{PV_m}{RT} = \frac{\left(\frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}\right)V_m}{RT} = \frac{V_m}{V_m - b} - \frac{a}{RTV_m}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial z}{\partial\left[\frac{RT}{V_m}\right]}\right)_T = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\left[\frac{V_m}{V_m - b} - \frac{a}{RTV_m}\right]}{\partial \frac{1}{V_m}}\right)_T = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\left[\frac{V_m}{V_m - b} - \frac{a}{RTV_m}\right]}{\partial V_m}\right)_T \frac{dV_m}{d\frac{1}{V_m}}$$

Hemos transformado la diferenciación con respecto a $1/V_m$ en otra que implica a V_m. La sustitución de RT/V_m por P sólo es válida en el límite de baja densidad. Como

$$\frac{dV_m}{d\dfrac{1}{V_m}} = \left(\frac{d\dfrac{1}{V_m}}{dV_m}\right)^{-1} = -V_m^2$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial P}\right)_T = \frac{-V_m^2}{RT}\left(\frac{1}{V_m - b} - \frac{V_m}{(V_m - b)^2} + \frac{a}{RTV_m^2}\right)$$

$$= \frac{V_m^2}{RT}\left(-\frac{(V_m - b)}{(V_m - b)^2} + \frac{V_m}{(V_m - b)^2} - \frac{a}{V_m^2 RT}\right)$$

$$= \frac{1}{RT}\left(\frac{bV_m^2}{(V_m - b)^2} - \frac{a}{RT}\right)$$

Cuando $P \to 0$, $V_m \to \infty$ y $bV_m^2/(V_m - b)^2 \to b$. Por tanto,

$$\lim_{P\to 0}\left(\frac{\partial z}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{RT}\left(b - \frac{a}{RT}\right)$$

En el Problema Ejemplo 7.2, la ecuación de van der Waals predice que la pendiente inicial de la curva z frente a P es cero si $b = a/RT$. La temperatura a la que se cumple esta condición, se conoce como **temperatura de Boyle** T_B

$$T_B = \frac{a}{Rb} \tag{7.7}$$

En la Tabla 7.3. se muestran los valores de la temperatura de Boyle para varios gases.



7.3 Factor de compresión y volumen molar

Debido a que los parámetros a y b dependen de la sustancia, T_B es diferente para cada gas. Usando los parámetros de van der Waals para N_2, $T_B = 425$ K, mientras que el valor determinado experimentalmente es 327 K. El acuerdo es cualitativo más que cuantitativo. A la temperatura de Boyle, ambos $z \to 1$ y $(\partial z/\partial P)_T \to 0$ si $P \to 0$, que es el comportamiento exhibido por un gas ideal. Solamente a $T = T_B$ el gas exhibe comportamiento ideal conforme $P \to 0$ con respecto a $\lim_{P\to 0}(\partial z/\partial P)_T$. Por encima de la temperatura de Boyle, $(\partial z/\partial P)_T > 0$ si $P \to 0$ y por debajo de la temperatura de Boyle, $(\partial z/\partial P)_T < 0$ si $P \to 0$. Estas desigualdades proporcionan un criterio a presiones bajas para predecir cuándo z aumenta o disminuye con la presión para un valor dado de T.

Nótese que la pendiente inicial de una representación de z frente a P viene determinada por las magnitudes relativas de b y a/RT. Recordemos que la interacción repulsiva del potencial está representada por b y la parte atractiva por a. A partir de la discusión anterior, $\lim_{P\to 0}(\partial z/\partial P)_T$ siempre es positiva a altas temperaturas, porque $b - (a/RT) \to b > 0$ conforme $T \to \infty$. Esto significa que las moléculas perciben principalmente la parte repulsiva del potencial para $T >> T_B$. Inversamente, para $T << T_B$, $\lim_{P\to 0}(\partial z/\partial P)_T$ será siempre negativo, porque las moléculas perciben principalmente la parte atractiva del potencial. Para valores suficientemente elevados de P, $z > 1$ para todos los gases, mostrando que la parte repulsiva del potencial domina a densidades de gas elevadas, indiferentes al valor de T.

Consideremos la dependencia funcional de z con P para diferentes gases a una misma temperatura. En la Figura 7.6 se muestran los valores calculados para el oxígeno, hidrógeno y eteno obtenidos usando la ecuación de van der Waals a $T = 400$ K, junto con los resultados exactos para esos gases. Se ve que $\lim_{P\to 0}(\partial z/\partial P)_T$ a 400 K es positivo para el H_2, negativo para el eteno, y aproximadamente cero para el O_2. Estas tendencias son predichas correctamente por la ecuación de van der Waals. ¿Cómo se puede explicar este comportamiento? Es útil comparar la forma de las curvas para el H_2 y el eteno con las de la Figura 7.5 para el N_2 a diferentes temperaturas. Esta comparación sugiere que a 400 K la temperatura del gas está muy por encima de T_B para el H_2 de forma que la parte repulsiva del potencial domina. Por contra, sugiere que

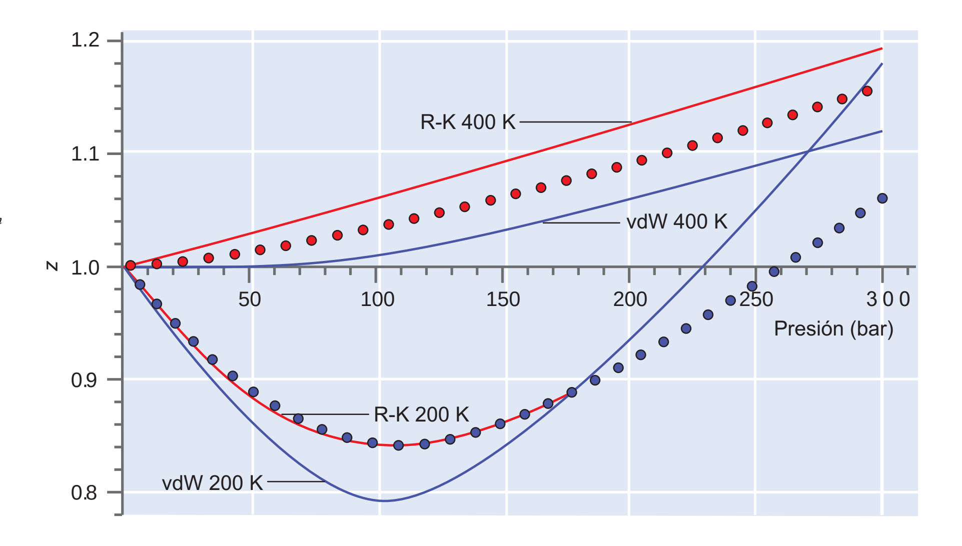


FIGURA 7.6
Factor de compresión en función de la presión a $T = 400$ K para tres gases diferentes. Las líneas sólidas se han calculado usando la ecuación de estado de van der Waals. Los puntos se han calculado a partir de valores exactos de V_m tomados de *NIST Chemistry Webbook*.

TABLA 7.1
Temperaturas de Boyle de gases seleccionados

Gas	T_B (K)	Gas	T_B (K)
He	23	O_2	400
H_2	110	CH_4	510
Ne	122	Kr	575
N_2	327	Eteno	735
CO	352	H_2O	1250

Fuente: Calculada a partir de los datos de Lide, D. R., Ed., CRC *Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1994.

a 400 K está muy por debajo de T_B para el eteno, y la parte atractiva del potencial domina. Para el O_2, $T_B = 400$ K, y como se ve en la Tabla 7.1, $T_B = 735$ K para el eteno, y 110 K para el H_2.

Este resultado se puede generalizar. Si $\lim_{P\to 0}(\partial z/\partial P)_T < 0$ para un gas particular, $T < T_B$, y la parte atractiva del potencial domina. Si $\lim_{P\to 0}(\partial z/\partial P)_T > 0$ para un gas particular, $T > T_B$, y la parte repulsiva del potencial domina.

7.4 La ley de los estados correspondientes

Como se muestra en la Sección 7.3, el factor de compresión es una vía adecuada para cuantificar las desviaciones de la ley del gas ideal. Para calcular z usando las ecuaciones de estado de van der Waals y Redlich-Kwong, se deben usar diferentes parámetros en cada gas. ¿Es posible encontrar una ecuación de estado para los gases reales que no contenga explícitamente parámetros dependientes del material? Los gases reales difieren entre sí, principalmente en el valor del volumen molecular y en la profundidad del potencial atractivo. Debido a que las moléculas que tienen una interacción atractiva más fuerte existen como líquidos a elevadas temperaturas, se podría pensar que la temperatura crítica es una medida de la profundidad del potencial atractivo. Similarmente, se podría pensar que el volumen crítico es una medida del volumen molecular. Si es así, los diferentes gases se comportarían de forma similar si T, V y P se miden relativos a sus valores críticos.

Estas consideraciones sugieren la siguiente hipótesis. Diferentes gases tienen la misma ecuación de estado si cada gas se describe mediante las variables reducidas adimensionales $T_r = T/T_c$, $P_r = P/P_c$ y $V_{mr} = V_m/V_{mc}$, en lugar de por T, P y V_m. El enunciado precedente se conoce como **ley de los estados correspondientes**. Si dos gases tienen los mismos valores de T_r, P_r y V_{mr}, están en estados correspondientes. Los valores de P, V, y T pueden ser muy diferentes para dos gases que están en estados correspondientes. Por ejemplo, H_2 a 12.93 bar y 32.98 K en un volumen de 64.2×10^{-3} L y Br_2 a 103 bar y 588 K en un volumen de 127×10^{-3} L están en el mismo estado correspondiente.

En lo que sigue, justificamos la ley de los estados correspondientes y mostramos que muchos gases la obedecen. Los parámetros a y b se pueden eliminar de la ecuación de estado de van der Waals expresándola en términos de las variables reducidas T_r, P_r y V_{mr}. Esto se puede ver escribiendo la ecuación de van der Waals en la forma

$$P_r P_c = \frac{RT_r T_c}{V_{mr}V_{mc} - b} - \frac{a}{V_{mr}^2 V_{mc}^2} \quad (7.8)$$

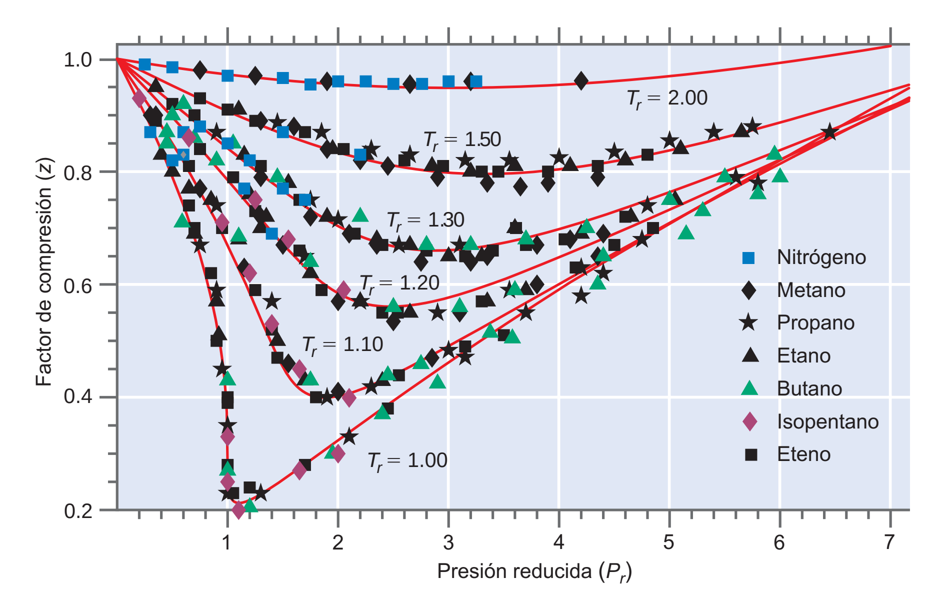


FIGURA 7.7
Factor de compresión en función de la presión reducida, P_r, para siete gases diferentes a los seis valores de temperatura reducida indicados. Las curvas sólidas se han dibujado a ojo.

Ahora reemplazamos T_c, V_{mc} y P_c por las relaciones deducidas en el Problema Ejemplo 7.1:

$$P_c = \frac{a}{27b^2},\ V_{mc} = 3b, \quad \text{y} \quad T_c = \frac{8a}{27Rb} \tag{7.9}$$

La Ecuación (7.8) se transforma en

$$\frac{aP_r}{27b^2} = \frac{8aT_r}{27b\left(3bV_{mr} - b\right)} - \frac{a}{9b^2V_{mr}^2} \quad \text{o} \tag{7.10}$$
$$P_r = \frac{8T_r}{3V_{mr} - 1} - \frac{3}{V_{mr}^2}$$

La Ecuación (7.10) relaciona T_r, P_r y V_{mr} sin hacer referencia a los parámetros a y b. Por tanto, tiene el carácter de ecuación universal, como la ecuación de estado del gas ideal. En buena aproximación, un buen número de gases obedecen la ley de los estados correspondientes, como se muestra en la Figura 7.7, siempre que $T_r > 1$. Sin embargo, la Ecuación (7.10) no es realmente universal debido a que las cantidades dependientes del material intervienen a través de los valores de P_c, T_c y V_c en lugar de a través de a y b.

La ley de los estados correspondientes supone, implícitamente, que dos parámetros son suficientes para describir el potencial intermolecular. Esta suposición es mejor para moléculas que son casi esféricas, debido a que para tales moléculas el potencial es independiente de la orientación molecular. No es tan buena para moléculas dipolares, tales como HF, en las que el potencial es depende de la orientación.

Los resultados expuestos en la Figura 7.7 demuestran la validez de la ley de los estados correspondientes. ¿Cómo puede generalizarse este resultado y aplicarse a un gas específico? El objetivo es calcular z para valores específicos de P_r y T_r, y usar esos valores para estimar el error al usar la ley del gas ideal. Una forma conveniente de presentar esos resultados es en forma de gráfica. En la Figura 7.8 se muestran los valores calculados de z, usando la ecuación de estado de van der Waals como una función de P_r para diferentes valores de T_r. Para un gas dado y valores específicos de P y T se pueden calcular P_r y T_r. Entonces se puede obtener un valor de z de las curvas de la Figura 7.8. ¿Qué tendencias generales se pueden predecir usando las curvas calculadas?

De la Figura 7.8, vemos que para $P_r < 5.5$, $z < 1$ mientras que $T_r < 2$. Esto significa que el gas real ejerce una presión menor que un gas ideal en este intervalo de T_r y P_r.

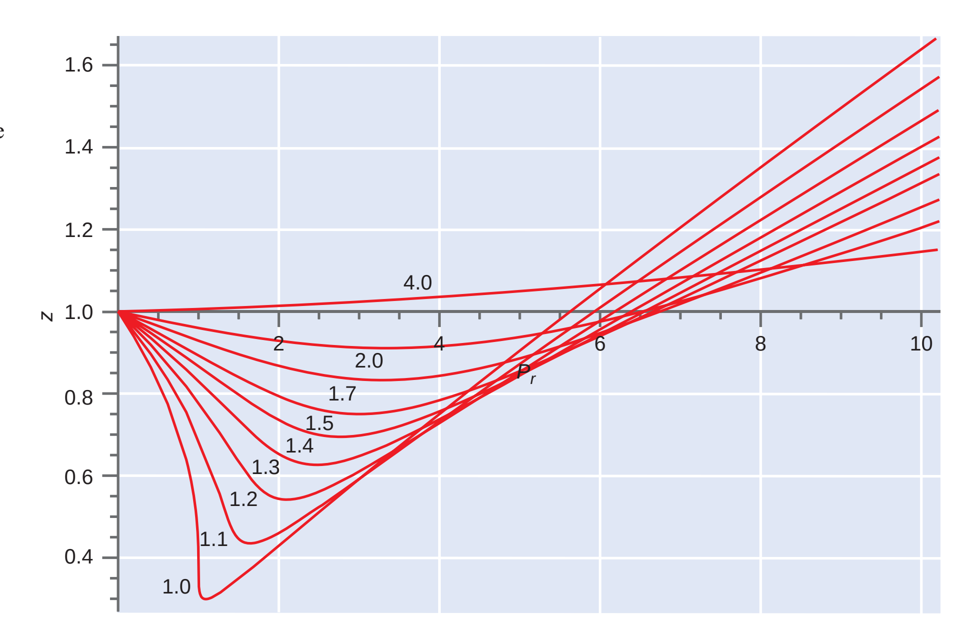


FIGURA 7.8
El factor de compresión, z, en función de P_r para los valores de T_r indicados. Las curvas se calcularon usando la ecuación de estado de van der Waals.

Concluímos que para esos valores de T_r y P_r, las moléculas están más influenciadas por la parte atractiva del potencial que por la parte repulsiva que proviene del volumen molecular finito. Sin embargo, $z > 1$ para $P_r > 7$ en todos los valores de T_r así como para todos los valores de P_r si $T_r > 4$. Bajo esas condiciones, el gas real ejerce una presión mayor que un gas ideal. Las moléculas están más influenciadas por la parte repulsiva del potencial que por la parte atractiva.

Usando el factor de compresión, el error de suponer que la presión se puede calcular usando la ley del gas ideal se puede definir mediante

$$\text{Error} = 100\,\frac{z-1}{z} \tag{7.11}$$

La Figura 7.8 muestra que la ley del gas ideal tiene un error menor del 30% en el intervalo de T_r y P_r en el que domina la parte repulsiva del potencial, si $P_r < 8$. Sin embargo, el error puede ser mayor del –300% en el rango de T_r y P_r en el que la parte atractiva del potencial domina. El error es mayor cerca de $T_r = 1$, debido a que a este valor de la temperatura reducida, coexisten las fases gaseosa y líquida. A la temperatura crítica, o ligeramente por encima, un gas real es mucho más compresible que un gas ideal. Estas curvas se pueden usar para estimar el rango de temperatura en el que el volumen molar de $H_2O(g)$ predicho por la ley del gas ideal es un 10% del resultado predicho por la ecuación de estado de van der Waals en un amplio rango de presiones. A partir de la Figura 7.8, esto es cierto solamente si $T_r > 2.0$ o si $T > 1300$ K.

PROBLEMA EJEMPLO 7.3

Usando la Figura 7.8 y los datos de la Tabla 7.2 (*véase* el Apéndice B, Tablas de datos), calcule el volumen ocupado por 1.00 kg de CH_4 gas a $T = 230$ K y P = 68.0 bar. Calcule $V - V_{ideal}$ y el error relativo en V, si V se calculara a partir de la ecuación de estado del gas ideal.

Solución

A partir de la Tabla 7.2, se pueden calcular T_r y P_r :

$$T_r = \frac{230\text{ K}}{190.56\text{ K}} = 1.21 \quad \text{y} \quad P_r = \frac{68.0\text{ bar}}{45.99\text{ bar}} = 1.48$$

A partir de la Figura 7.8, $z = 0.63$.

$$V = \frac{znRT}{P} = \frac{0.70 \times \dfrac{1000\text{ g}}{16.04\text{ g mol}^{-1}} \times 0.08314\text{ L bar K}^{-1}\text{ mol}^{-1} \times 230\text{ K}}{68.0\text{ bar}} = 11.0\text{ L}$$

$$V - V_{ideal} = 11.0\text{ L} - \frac{11.0\text{ L}}{0.70} = -6.5\text{ L}$$

$$\frac{V - V_{ideal}}{V} = -\frac{6.5\text{ L}}{11.0\text{ L}} = -58\%$$

Debido a que las variables críticas se pueden expresar en términos de los parámetros a y b como se muestra en el Problema Ejemplo 7.1, se puede calcular el factor de compresión en el punto crítico. Para la ecuación de estado de van der Waals,

$$z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{1}{R} \times \frac{a}{27b^2} \times 3b \times \frac{27Rb}{8a} = \frac{3}{8} \tag{7.12}$$

La Ecuación (7.12) predice que la compresibilidad crítica es independiente de los parámetros a y b y, por tanto, tiene el mismo valor para todos los gases. En la Tabla 7.2 la comparación de esta predicción muestra una coincidencia cualitativa, pero no cuantitativa, con los valores de z_c determinados experimentalmente. Un análisis similar usando los parámetros críticos obtenidos a partir de la ecuación de Redlich-Kwong también predice que el factor de compresión crítico es independiente de a y b. En este caso, $z_c = 0.333$. Este valor coincide mejor con los valores listados en la Tabla 7.2 que el calculado usando la ecuación de van der Waals.

7.5 Fugacidad y constante de equilibrio para gases reales

Como hemos mostrado en la Sección previa, la presión ejercida por un gas real puede ser mayor o menor que la de un gas ideal. A continuación discutimos cómo afecta este resultado al valor de la constante de equilibrio para una mezcla de gases reactivos. Para un gas ideal puro, el potencial químico en función de la presión tiene la forma (*véase* Sección 6.3)

$$\mu(T,P) = \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ} \tag{7.13}$$

Para construir una expresión análoga para un gas real, escribimos

$$\mu(T,P) = \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{f}{f^\circ} \tag{7.14}$$

donde la cantidad f se denomina fugacidad del gas. La fugacidad se puede ver como la presión efectiva que ejerce un gas real. Para densidades correspondientes al rango atractivo del potencial intermolecular, $G_m^{real} < G_m^{ideal}$ y $f < P$. Para densidades correspondientes al rango repulsivo del potencial intermolecular, $G_m^{real} > G_m^{ideal}$ y $f > P$. Esas relaciones se describen en la Figura 7.9.

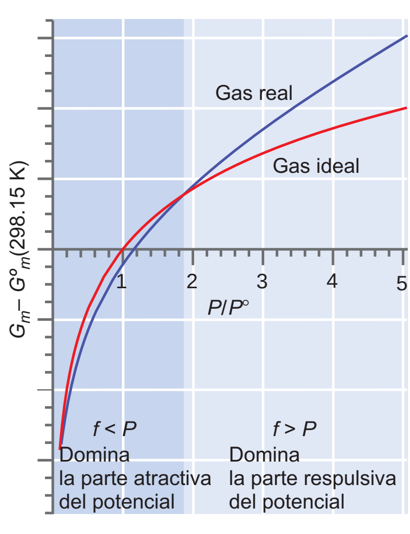


FIGURA 7.9
Para densidades correspondientes al rango atractivo del potencial , $P < P_{ideal}$. Por tanto, $G_m^{real} < G_m^{ideal}$ y $f < P$. Las desigualdades se invierten para densidades correspondientes al rango repulsivo del potencial.

La fugacidad tiene el comportamiento límite $f \to P$ cuando $P \to 0$. El estado estándar de la fugacidad, denotado por f°, se define como el valor que tendría la fugacidad si el gas se comportara idealmente a 1 bar de presión. Esto es equivalente a decir que $f^\circ = P^\circ$. Este estado estándar es un estado estándar hipotético, porque un gas real no exhibe comportamiento ideal a una presión de un bar. Sin embargo, el estado estándar definido de esta manera hace que la Ecuación (7.14) sea idéntica a la Ecuación (7.13) en el límite del gas ideal $f \to P$ cuando $P \to 0$.

La discusión precedente proporciona un método para calcular la fugacidad de un gas dado. ¿Cómo se relacionan la fugacidad y la presión? Para cualquier gas, real o ideal, a T constante,

$$dG_m = V_m dP \tag{7.15}$$

Por tanto,

$$d\mu_{ideal} = V_m^{ideal} dP \tag{7.16}$$
$$d\mu_{real} = V_m^{real} dP$$

La Ecuación (7.16) muestra que como $V_m^{ideal} \neq V_m^{real}$, el potencial químico de un gas real cambia con la presión de forma diferente a como lo hace el potencial químico de un gas ideal. Expresamos la diferencia

$$d\mu_{real} - d\mu_{ideal} = (V_m^{real} - V_m^{ideal})dP \tag{7.17}$$

e integramos la Ecuación (7.17) desde una presión inicial P_i a una presión final P:

$$\int_{P_i}^{P} (d\mu_{real} - d\mu_{ideal}) = [\mu_{real}(P) - \mu_{real}(P_i)] - [\mu_{ideal}(P) - \mu_{ideal}(P_i)] \tag{7.18}$$
$$= \int_{P_i}^{P} (V_m^{real} - V_m^{ideal})\, dP'$$

Las ecuaciones previas nos permiten calcular la diferencia de potencial químico entre un gas real y uno ideal a presión constante P. Ahora hagamos $P_i \to 0$. En este límite, $\mu_{real}(P_i) = \mu_{ideal}(P_i)$ debido a que todos los gases reales se aproximan al comportamiento del gas ideal a presión suficientemente baja. La Ecuación (7.18) se convierte en

$$\mu_{real}(P) - \mu_{ideal}(P) = \int_{0}^{P} (V_m^{real} - V_m^{ideal})\, dP' \tag{7.19}$$

La Ecuación (7.19) proporciona una vía para calcular la fugacidad de un gas real. Usando las Ecuaciones (7.13) y (7.14) en $\mu_{real}(P)$ y $\mu_{ideal}(P)$, P y f se pueden relacionar por

$$\ln f = \ln P + \frac{1}{RT}\int_{0}^{P} (V_m^{real} - V_m^{ideal})\, dP' \tag{7.20}$$

Como se dispone de los valores tabulados del factor de compresión z de los gases reales es útil escribir la Ecuación (7.20) en términos de z sustituyendo $z = V_m^{real}/V_m^{ideal}$. El resultado es

$$\ln f = \ln P + \int_{0}^{P} \frac{z-1}{P'}\, dP' \quad \text{o} \quad f = P\exp\left[\int_{0}^{P}\left(\frac{z-1}{P'}\right)dP\right] \quad \text{o} \quad f = \gamma(P,T)P \tag{7.21}$$

La Ecuación (7.21) proporciona una forma de calcular la fugacidad, si se conoce z en función de la presión. Se ve que f y P están relacionadas mediante el factor de proporcionalidad γ, que se denomina coeficiente de fugacidad. Sin embargo, γ no es constante, depende de P y T.

WWW

7.4 Fugacidad y coeficiente de fugacidad

PROBLEMA EJEMPLO 7.4

Para $T > T_B$, la ecuación de estado $P(V_m - b) = RT$ es una mejora de la ley del gas ideal, debido a que tiene en cuenta el volumen finito de las moléculas. Deduzca una expresión para el coeficiente de fugacidad para un gas que obedezca esta ecuación de estado.

Solución

Como $z = PV_m/RT = 1 + Pb/RT$, el coeficiente de fugacidad viene dado por

$$\ln \gamma = \ln \frac{f}{P} = \int_0^P \frac{z-1}{P'} dP' = \int_0^P \frac{b}{RT} dP' = \frac{bP}{RT}$$

Equivalentemente, $\gamma = e^{bP/RT}$. Nótese que $\gamma > 1$ para todo valor de P y T porque la ecuación de estado no tiene en cuenta la parte atractiva del potencial intermolecular.

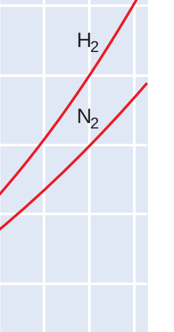


FIGURA 7.10
Coeficientes de fugacidad de H_2, N_2 y NH_3 en función de la presión parcial de los gases para $T = 700$ K. Los cálculos se han llevado a cabo usando la ecuación de estado deBeattie-Bridgeman.

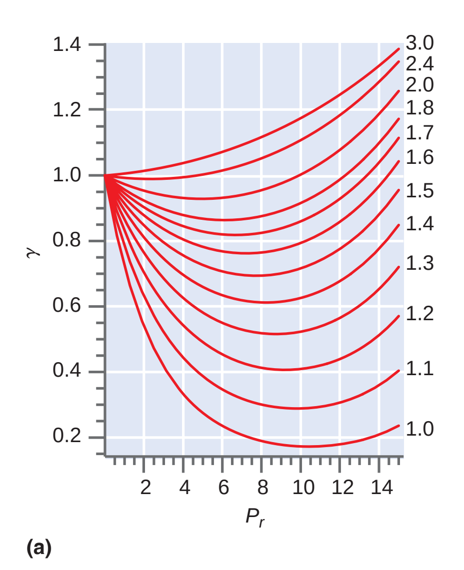
En la Figura 7.10 se presentan los valores calculados de γ (P,T) para H_2, N_2 y NH_3 a $T = 700$ K. Puede verse que $\gamma \to 1$ si $P \to 0$. La razón es que la fugacidad y la presión son iguales en el límite del gas ideal. Se puede formular el siguiente enunciado general acerca de la relación entre γ y z: γ (P,T) > 1 si el integrando de la Ecuación (7.21) satisface la condición $(z-1)/P > 0$ para toda presión hasta P. Similarmente, γ (P,T) < 1 si $(z-1)/P < 0$ para toda presión hasta P.

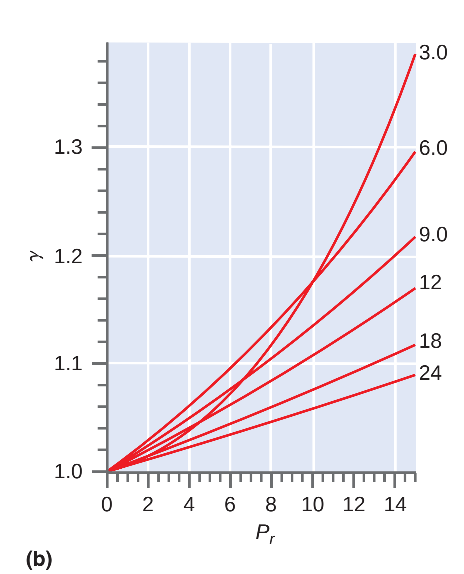
Estas predicciones se puede relacionar con la temperatura de Boyle. Si $T > T_B$, entonces γ $(P, T) > 1$ para todas las presiones y la fugacidad es mayor que la presión, y $\gamma > 1$. Sin embargo, si $T < T_B$, entonces $\gamma\,(P, T) < 1$ y la fugacidad es más pequeña que la presión. El último enunciado no es válido para valores muy elevados de P_r, porque como se muestra en la Figura 7.8, $z > 1$ para todo valor de T a tales presiones. ¿Están de acuerdo estas conclusiones con las curvas de la Figura 7.10? Las temperaturas de Boyle para H_2, N_2 y NH_3 son 110, 327 y 995 K, respectivamente. Como a 700 K, $T > T_B$ para H_2 y N_2, pero $T < T_B$ para NH_3, concluímos que $\gamma > 1$ a todas las presiones para H_2 y N_2 y $\gamma < 1$ a presiones muy elevadas de NH_3. Esas conclusiones son consistentes con los resultados mostrados en la Figura 7.10.

El coeficiente de fugacidad se puede representar en función de T_r y P_r. Esto es conveniente porque permite estimar γ para cualquier gas una vez que T y P se han expresado como variables reducidas. Las gráficas de γ en función de P_r y T_r se muestran en la Figura 7.11. Las curvas se han calculado usando los parámetros de Beattie-Bridgeman para el N_2, y se sabe que son precisas para el N_2 en todo el rango de temperaturas y presiones reducidas. Su aplicabilidad a otros gases requiere que la ley de los estados correspondientes sea válida. Como muestra la Figura 7.7, esto generalmente es una buena suposición.

¿Cuáles son las consecuencias del hecho de que $f \neq P$, exceptuando el límite del gas diluido? Como el potencial químico de un gas en una mezcla de reacción viene dado por la Ecuación (7.14),

FIGURA 7.11
Coeficiente de fugacidad en función de la presión reducida, para los valores indicados de temperatura reducida.





la constante de equilibrio termodinámico para un gas real, K_f, debe expresarse en términos de las fugacidades. Por tanto, K_f para la reacción $3/2H_2 + 1/2N_2 \rightarrow NH_3$ viene dada por

$$K_f = \frac{\left(\frac{f_{NH_3}}{f^\circ}\right)}{\left(\frac{f_{N_2}}{f^\circ}\right)^{1/2}\left(\frac{f_{H_2}}{f^\circ}\right)^{3/2}} = \frac{\left(\frac{\gamma_{NH_3}P_{NH_3}}{P^\circ}\right)}{\left(\frac{\gamma_{N_2}P_{N_2}}{P^\circ}\right)^{1/2}\left(\frac{\gamma_{H_2}P_{H_2}}{P^\circ}\right)^{3/2}} = K_P \frac{\gamma_{NH_3}}{(\gamma_{N_2})^{1/2}(\gamma_{H_2})^{3/2}} \tag{7.22}$$

Ahora calcularemos como ejemplo el error cometido al azar de K_P en lugar de K_f para calcular la constante de equilibrio, para la reacción de síntesis del amoniaco a 700 K y una presión total de 400 bares. En la síntesis industrial del amoniaco, las presiones parciales del H_2, N_2 y NH_3 son, típicamente 270, 90 y 40 bares, respectivamente. Los coeficientes de fugacidad calculados usando la ecuación de estado de Beattie-Bridgeman en esas condiciones son $\gamma_{H_2} = 1.11$, $\gamma_{N_2} = 1.04$ y $\gamma_{NH_3} = 0.968$. Por tanto,

$$K_f = K_P \frac{(0.968)}{(1.04)^{1/2}(1.11)^{3/2}} = 0.917\ K_P \tag{7.23}$$

Nótese que K_f es menor que K_p para las condiciones de interés. La concentración de NH_3 en el equilibrio es proporcional a la constante de equilibrio, como se muestra en la Sección 6.14.

$$x_{NH_3} = (x_{N_2})^{1/2}(x_{H_2})^{3/2}\left(\frac{P}{P^\circ}\right)K_f \tag{7.24}$$

¿Qué conclusiones se pueden obtener de este cálculo? Si se usara K_P en lugar de K_f, la fracción molar de amoniaco calculada tendría un error del 29%, que es un error significativo en el cálculo de la viabilidad económica de una planta de producción. Sin embargo, para presiones próximas a 1 bar, los coeficientes de actividad para la mayoría de gases son muy próximos a la unidad, como puede verse en la Figura 7.11. Por tanto, en la condiciones típicas del laboratorio, la fugacidad de un gas puede hacerse igual a su presión parcial si P, V y T no están próximas a sus valores críticos.

Vocabulario

coeficiente de fugacidad
constantes críticas
construcción de Maxwell
ecuación de estado de Beattie-Bridgeman
ecuación de estado de Redlich-Kwong
ecuación de estado de van der Waals
ecuación de estado del virial
factor de compresión
fugacidad
ley de los estados correspondientes
presión de vapor
temperatura crítica
temperatura de Boyle

Cuestiones sobre Conceptos

C7.1 Explique por qué las oscilaciones en la región de coexistencia de dos fases usando las ecuaciones de estado de Redlich-Kwong y de van der Waals (*véase* Figura 7.4) no corresponden a la realidad.

C7.2 Explique el significado de la temperatura de Boyle.

C7.3 El valor de la temperatura de Boyle aumenta con la fuerza de las interacciones atractivas entre las moléculas. Disponga en orden creciente las temperaturas de Boyle de los gases Ar, CH_4 y C_6H_6.

C7.4 ¿El coeficiente de fugacidad de un gas por encima de la temperatura de Boyle es menor que a bajas presiones?

C7.5 Usando el concepto de potencial intermolecular, explique por qué se puede esperar que dos gases en estados correspondientes tengan el mismo valor de z.

C7.6 Mirando los valores de a y b de la ecuación de estado de van der Waals, decida cuándo 1 mol de O_2 o H_2O tiene la presión más alta, para el mismo valor de T y V.

C7.7 Consideremos la comparación efectuada entre los resultados exactos y los basados en cálculos usando las ecuaciones de estado de van der Waals y Redlich-Kwong de las Figuras 7.1 y 7.5. Está claro que una de esas ecuaciones de estado es mejor que la otra ¿en qué condiciones?

C7.8 ¿Por qué el estado estándar de la fugacidad, f°, es igual al estado estándar de la presión, P°?

C7.9 Para una serie de condiciones dadas, la fugacidad de un gas es mayor que la presión. ¿Qué diríamos de la interacción entre las moléculas del gas?

C7.10 Un sistema conteniendo argón gas está a la presión P_1 y temperatura T_1. ¿Cómo estimaría el coeficiente de fugacidad del gas?

Problemas

P7.1 Una muestra conteniendo 35.0 g de Ar está encerrada en un contenedor de volumen 0.165 L a 390 K. Calcule P usando las ecuaciones de estado del gas ideal, van der Waals y Redlich-Kwong. A partir de los resultados, ¿domina en estas condiciones la contribución atractiva o la repulsiva del potencial de interacción?

P7.2 Calcule la densidad de $O_2(g)$ a 375 K y 385 bar usando las ecuaciones de estado del gas ideal y de van der Waals. Use una solución numérica de la ecuación para resolver la ecuación de van der Waals para V_m o use una aproximación iterativa partiendo de igualar V_m al resultado del gas ideal. A partir de los resultados ¿domina en estas condiciones la contribución atractiva o la repulsiva del potencial de interacción?

P7.3 A 500 K y 400 bares, la densidad del N_2 determinada experimentalmente es 7.90 mol L^{-1}. Compárela con los valores calculados a partir de las ecuaciones del gas ideal y de Redlich-Kwong. Use una solución numérica de la ecuación de Redlich-Kwong para V_m o use una aproximación iterativa igualando V_m al resultado del gas ideal. Discuta los resultados.

P7.4 Las temperaturas de Boyle observadas para H_2, N_2 y CH_4 son 110, 327 y 510 K, respectivamente. Compare esos valores con los calculados para un gas de van der Waals con los parámetros apropiados.

P7.5 Calcule los parámetros de van der Waals del metano a partir de las constantes críticas.

P7.6 Calcule los parámetros de Redlich-Kwong del metano a partir de los valores de las constantes críticas.

P7.7 Use la ley de los estados correspondientes y la Figura 7.8 para estimar el volumen molar del metano a T = 285 K y P = 180 bar.

P7.8 Calcule los valores de P y T para los que $H_2(g)$ está en un estado correspondiente a $Xe(g)$ a 450 K y 85.0 bar.

P7.9 Suponga que la ecuación de estado de un gas se puede escribir en la forma $P(V_m - b(T)) = RT$. Deduzca una expresión para $\beta = 1/V\,(\partial V/\partial T)_P$ y $\kappa = -1/V\,(\partial V/\partial P)_T$ de tal gas en términos de $b(T)$, $db(T)/dT$, P y V_m.

P7.10 Un mol de Ar inicialmente a 298 K sufre una expansión adiabática a la presión de $P_{externa} = 0$ a partir de volumen de 20.0 hasta un volumen de 65.0 L. Calcule la temperatura final usando las ecuaciones de estado del gas ideal y de van der Waals.

P7.11 Un mol de Ar sufre una expansión isotérmica reversible desde un volumen inicial de 1.00 L hasta un volumen final de 65.0 L a 298 K. Calcule el trabajo efectuado en este proceso usando las ecuaciones de estado del gas ideal y de van der Waals. ¿Qué porcentaje de trabajo efectuado por el gas de van der Waals proviene del potencial atractivo?

P7.12 $z = (V_m/V_m - b) - a/RTV_m$, para un gas de van der Waals. Desarrolle el primer término en serie de Taylor en el límite $V_m >> b$ para obtener $z \approx 1 + (b - a/RT)(1/V_m)$.

P7.13 Demuestre que $T\beta = 1 + T(\partial \ln z/\partial T)_P$ y que $P\kappa = 1 - P(\partial \ln z/\partial P)_T$.

P7.14 Un gas de van der Waals tiene un valor de z = 1.00084 a 298 K y 1 bar y la temperatura de Boyle del gas es 125 K. Debido a que la densidad es baja, se puede calcular V_m a partir de la ley del gas ideal. Use esta información y el resultado del Problema 7.12 para estimar a y b.

P7.15 Las constantes críticas experimentales del H_2O son T_c = 647.14 K, P_c = 220.64 bar, y $V_{c,m}$ = 55.95 × 10^{-3} L mol^{-1}. Use los valores de P_c y T_c para calcular V_c. Suponga que H_2O se comporta como (a) un gas ideal, (b) un gas de van der Waals, y (c) un gas de Redlich-Kwong en el punto crítico. Para las partes (b) y (c), use las fórmulas para el factor de compresión crítico. Compare las respuestas con los valores experimentales.

P7.16 Otra ecuación de estado es la ecuación de Bertholet , $V_m = (RT/P) + b - (a/RT^2)$. Deduzca las expresiones para $\beta = 1/V\,(\partial V/\partial T)_P$ y $\kappa = -1/V\,(\partial V/\partial P)_T$ a partir de la ecuación de Bertholet en términos de V, T y P.

P7.17 $V_m = (RT/P) + b - (a/RT^2)$, para la ecuación de Bertholet. Encuentre una expresión para la temperatura de Boyle en términos de a, b y R.

P7.18 La densidad del H_2O determinada experimentalmente a 200 bares y 800 K es 537 g L^{-1}. Calcule z y V_m a partir de esta información. Compare este resultado con la estimación a partir de la Figura 7.8. ¿Cuál es el error relativo al usar la Figura 7.8, en este caso?

P7.19 El volumen de una molécula esférica se puede estimar como $V = b/4N_A$ donde b es el parámetro de van der Waals y N_A es el número de Avogadro. Justifique esta relación considerando una molécula esférica de radio r, con volumen $V = 4/3\,\pi r^3$. ¿Cual es el volumen centrado en la molécula que es excluido por el centro de masas de una segunda molécula en

términos de V? Multiplique este volumen por N_A y hágalo igual a b. Prorratee este volumen por igual entre las moléculas para llegar a $V = b/4N_A$. Calcule el radio de una molécula de metano a partir del valor del parámetro b de van der Waals.

P7.20 ¿A qué temperatura tiene valor máximo la pendiente de la curva z frente a P cuando $P \to 0$ para un gas de van der Waals? ¿Cuál es el valor de la pendiente máxima?

P7.21 Demuestre que las ecuaciones de estado de van der Waals y Redlich-Kwong se reducen a la ecuación de estado del gas ideal en el límite de baja densidad.

P7.22 Demuestre que el segundo coeficiente del virial para un gas de van der Waals viene dada por

$$B(T) = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial z}{\partial \frac{1}{V_m}}\right)_T = b - \frac{a}{RT}$$

P7.23 Para un gas a una temperatura dada, la compresibilidad se describe por la ecuación empírica

$$z = 1 - 9.00 \times 10^{-3} \frac{P}{P^\circ} + 4.00 \times 10^{-5} \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^2$$

donde $P^\circ = 1$ bar. Calcule el coeficiente de fugacidad para $P = 100$, 200, 300, 400 y 500 bar. ¿Para cuál de estos valores el coeficiente de fugacidad es mayor que uno?

P7.24 Para valores de z casi de uno, es una buena aproximación escribir $z(P) = 1 + (\partial z/\partial P)_T P$. Si $z = 1.00054$ a 0°C y 1 bar, y la temperatura de Boyle del gas es 220 K, calcule los valores de V_m, a y b para el gas de van der Waals.

P7.25 Calcule el volumen crítico para el etano, usando los datos de T_c y P_c de la Tabla 7.2 (*véase* el Apéndice B, Tablas de datos) suponiendo (a) la ecuación de estado del gas ideal y (b) la ecuación de estado de van der Waals. Use una aproximación iterativa para obtener V_c a partir de la ecuación de van der Waals, partiendo del resultado del gas ideal. ¿En qué grado coinciden los valores calculados con los valores tabulados de V_c?

Simulaciones, animaciones y problemas basados en la Web

W7.1 En este problema, el estudiante tiene la posibilidad de usar la ecuación de estado de van der Waals. Usando el cursor para una sustancia dada se generán una serie de isotermas variando la temperatura y el volumen inicial. Los botones permiten elegir entre más de 20 gases.

a. El estudiante genera una serie de curvas P–V a y por encima de temperatura crítica para un gas particular, y explica la tendencia de la ratio P_{vdW}/P_{ideal} en función de V para una T dada, y en función de T para un V dado.

b. El factor de compresión z se calcula para dos gases al mismo valor de T_r y se efectúa una representación gráfica frente a P y P_r. Se comprueba el grado de validez de la ley de estados correspondientes.

W7.2 Se efectúa una comparación cuantitativa entre las ecuaciones de estado del gas ideal y de van der Waals para uno de entre más de 20 gases diferentes. Se varía la temperatura usando un cursor y se calculan P_{ideal}, P_{vdW}, el error relativo $P_{vdW}/P_{vdW} - P_{ideal}$, y la densidad del gas relativa al punto crítico. Al estudiante se le pregunta por la determinación del rango de presiones y temperaturas en las que la ley del gas ideal da resultados razonablemente precisos.

W7.3 Se calculan el factor de compresión y el volumen molar para un gas ideal y un gas de van der Waals en función de la presión y la temperatura. Esas variables se varían usando el cursor. Los botones permiten elegir entre más de 20 gases. Se calcula el error relativo $V_{vdW}/V_{vdW} - V_{ideal}$ y la densidad del gas relativa al punto crítico. Al estudiante se le pregunta por la determinación del rango de presiones y temperaturas en las que la ley del gas ideal da resultados razonablemente precisos para el volumen molar.

W7.4 La fugacidad y el coeficiente de fugacidad se determinan en función de la presión y temperatura para un gas modelo. Estas variables se pueden variar usando el cursor. Al estudiante se le pregunta por la determinación de la temperatura de Boyle y también el rango de presión en el que la fugacidad es mayor o menor que la presión del gas ideal para la temperatura seleccionada.

CAPÍTULO 8

Diagramas de fases y estabilidad relativa de los sólidos, líquidos y gases

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

Nuestra experiencia nos dice que la forma sólida de la materia está favorecida a baja temperatura, y que la mayoría de substancias puede existir en fase líquida y gaseosa a alta temperatura. En este capítulo se desarrollan criterios que nos permiten determinar cuál de esas fases está favorecida a una temperatura y presión dadas. Se discuten las condiciones bajo las cuales pueden coexistir en equilibrio dos o tres fases de una sustancia pura, así como las propiedades inusuales de los fluidos supercríticos. Los diagramas de fases P–T, P–V y P–V–T resumen toda esta información en una forma tal que es muy útil para los químicos. ■

8.1 ¿Qué determina la estabilidad relativa de las fases sólida, líquida y gaseosa?

Las sustancias se encuentran en fases sólida, líquida y gaseosa. **Fase** se refiere a la forma de la materia que es uniforme con respecto a la composición química y el estado de agregación de ambas escalas de longitud, macroscópica y microscópica. Por ejemplo, el agua líquida en un vaso es un sistema de fase única, pero una mezcla de hielo y agua líquida consta de dos fases distintas, cada una de las cuales es uniforme en las escalas de longitud macroscópica y microscópica. Pese a que una sustancia puede existir en varias fases sólidas diferentes, solamente puede existir en un único estado gaseoso. La mayor parte de las sustancias tiene un único estado líquido, pero hay excepciones tales como el helio, que puede ser un líquido normal o superfluido. En esta sección, se discuten las condiciones bajo las cuales una sustancia pura forma espontáneamente un sólido, líquido o gas.

La experiencia demuestra que conforme T disminuye de 300 a 250 K a presión atmosférica, el agua líquida se convierte a la fase sólida. Similarmente, conforme se calienta el agua líquida hasta 400 K a presión atmosférica, se vaporiza a fase gas. La experiencia también muestra que si un bloque sólido de dióxido de carbono se sitúa en un contenedor abierto a 1 bar, se sublima con el tiempo, sin pasar a través de la fase líquida. Debido a esta propiedad, se conoce al CO_2 sólido como hielo seco. Estas observaciones se pueden generalizar a que la fase sólida es el estado más estable de una sustancia a temperaturas suficientemente bajas, y que la fase gas es el estado más estable de una sustancia a temperaturas suficientemente altas. El estado líquido es estable a temperaturas intermedias si existe a la presión de interés. ¿Qué determina que las fases sólida, líquida o gas sean las más estables a una temperatura y presión dadas?

Como se discutió en el Capítulo 6, el criterio de estabilidad a presión y temperatura constantes es que se minimice la energía de Gibbs, $G(T,P,n)$. Como para una sustancia pura,

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial [nG_m]}{\partial n}\right)_{T,P} = G_m$$

donde n designa el número de moles de sustancia del sistema, entonces $d\mu = dG_m$ y podemos expresar el diferencial $d\mu$ como

$$d\mu = -S_m dT + V_m dP \tag{8.1}$$

que es idéntico en contenido a la Ecuación (6.19). A partir de esta Ecuación, se puede determinar coómo varía μ con los cambios de P y T:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -S_m \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_m \tag{8.2}$$

Como S_m y V_m son siempre positivas, μ decrece conforme aumenta la temperatura y aumenta conforme lo hace la presión. La Sección 5.4 demuestra que S varía suavemente con T (como ln T). Por tanto, en un intervalo limitado de T, una representación de μ frente a T a P constante, es una línea recta de pendiente negativa.

Es también sabido de la experiencia que se absorbe calor conforme un sólido funde para formar un líquido, y conforme un líquido se vaporiza para formar un gas. Ambos procesos son endotérmicos. Esta observación muestra que $\Delta S = \Delta H/T$ es positivo en ambos cambios de fase reversibles a temperatura constante. Como la capacidad calorífica siempre es positiva para un sólido, líquido o gas, la entropía de las tres fases sigue el orden:

$$S_m^{gas} > S_m^{líquido} > S_m^{sólido} \tag{8.3}$$

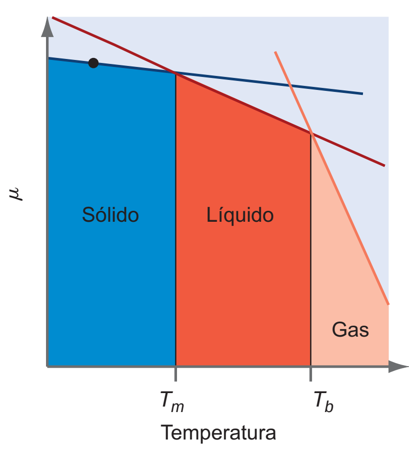


FIGURA 8.1
El potencial químico de una sustancia en los estados sólido (línea azul), líquido (línea roja) y gaseoso (línea naranja) se representan en función de la temperatura para un valor dado de la presión. La sustancia funde a la temperatura T_m, correspondiendo a la intersección de las líneas sólida y líquida. Hierve a la temperatrua T_b, correspondiendo a la intersección de las líneas líquida y gas. Los rangos de temperatura en los que las diferentes fases son más estables se indican con las áreas sombreadas.

En la Figura 8.1 se representa la relación funcional entre μ y T para las fases sólida, líquida y gas para un valor dado de P. La entropía de una fase es el valor de la pendiente de la línea μ frente a T, y las entropías relativas de las tres fases vienen dadas por la Ecuación (8.3). El estado más estable del sistema a cualquier temperatura dada es el de la fase que tiene el menor μ.

Supongamos que el estado inicial del sistema está descrito mediante el punto de la Figura 8.1. Puede verse que el estado más estable es la fase sólida, porque μ de las fases líquida y gas es mucho mayor que para el sólido. Conforme aumenta la temperatura, el potencial químico disminuye ya que μ recorre la línea continua. Sin embargo, como la pendiente de las líneas de las fases líquida y gas es mayor que para la fase sólida, cada una de esas líneas μ frente a T intersecta a la línea de la fase sólida en algún valor de T. En la Figura 8.1, la línea líquida intersecta la línea sólida en T_m, que se denomina temperatura de fusión. A esta temperatura, las fases sólida y líquida coexisten y están en equilibrio termodinámico. Sin embargo, si la temperatura aumenta en una cantidad infinitesimal dT, el sólido fundirá completamente debido a que la fase líquida tienen un potencial químico menor a $T_m + dT$. Similarmente, las fases líquida y gas están en equilibrio termodinámico a T_b. Para $T > T_b$, el sistema está enteramente en la fase gas. Nótese que la progresión de sólido $\rightarrow$ líquido $\rightarrow$ gas conforme aumenta T a este valor de P se puede explicar sin otra información que $(\partial\mu/\partial T)_P = -S_m$ y que $S_m^{gas} > S_m^{líquido} > S_m^{sólido}$.

Si la temperatura cambia demasiado rápidamente, no puede alcanzarse el estado de equilibrio del sistema. Por ejemplo, es posible formar un líquido sobrecalentado, en el que la fase líquida es metaestable por encima de T_b. Los líquidos sobrecalentados son peligrosos, porque sufren un gran aumento de volumen si el sistema se convierte súbitamente a la fase vapor estable. A menudo se usan en los laboratorios químicos raspaduras de ebullición que impiden la formación de líquidos sobrecalentados. Similarmente, es posible formar un líquido sobreenfriado, en cuyo caso el líquido es metaestable por debajo de T_m. Los vidrios se hacen enfriando un líquido viscoso lo suficientemente rápido como para evitar la cristalización. Estos materiales desordenados carecen de la periodicidad de los cristales, pero se comportan mecánicamente como los sólidos. Se puede usar una siembra de cristales para impedir el sobreenfriamiento si la viscosidad del líquido no es demasiado elevada y la velocidad de enfriamiento es suficientemente baja. Los cristales líquidos, que se pueden ver como un estado de la materia intermedio entre sólido y líquido, serán discutidos en la Sección 8.8.

En la Figura 8.1, consideramos los cambios con T a P constante. ¿Cómo se ve afectada la estabilidad relativa de las tres fases afectadas si cambia P a T constante? De la Ecuación (8.2), $(\partial\mu/\partial P)_T = V_m$ y $V_m^{gas} >> V_m^{líquido}$. Para la mayor parte de sustancias, $V_m^{líquido} > V_m^{sólido}$.

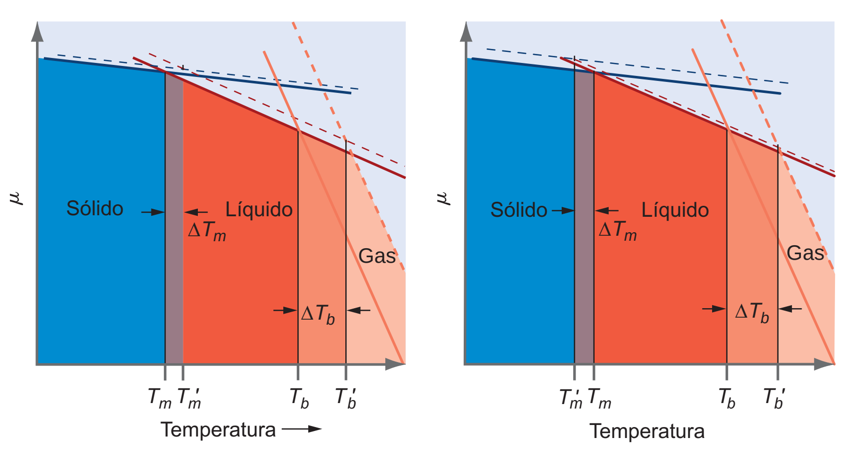
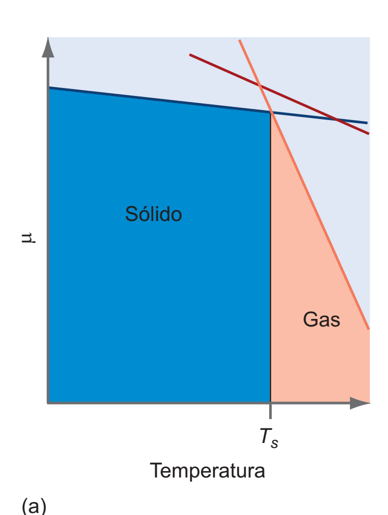


FIGURA 8.2

Las líneas continuas muestran μ en función de la temperatura para las tres fases a $P = P_1$. Las líneas de trazos muestran la misma información para $P = P_2$, donde $P_2 > P_1$. Las tempertaturas no prima se refieren a $P = P_1$ y las temperaturas prima a $P = P_2$. El diagrama de la izquierda se aplica si $V_m^{líquido} > V_m^{sólido}$. El diagrama de la derecha se aplica si $V_m^{líquido} < V_m^{sólido}$. Los desplazamientos en las líneas continuas están muy exagerados. Las áreas coloreadas corresponden al rango de temperatura en el que las fases son más estables. El área coloreada entre T_m y T'_m coresponde a sólido o líquido, dependiendo de P. El área coloreada entre T_b y T'_b corresponde a líquido o gas, dependiendo de P.



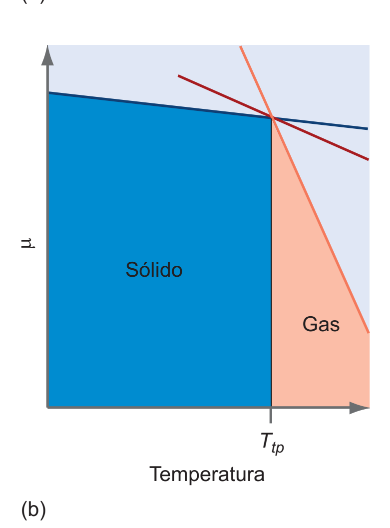


FIGURA 8.3

Se representa el potencial químico de una sustancia en estado sólido (línea azul), líquido (línea marrón) y gaseoso (línea naranja), en función de la temperatura para un valor fijo de la presión. (a) La presión se sitúa por debajo de la presión del puno triple y el sólido sublima. (b) La presión corresponde a la presión del punto triple. A T_{tp}, las tres fases coexisten en equilibrio. Las áreas coloreadas corresponden al rango de temperaturas en el que las fases son más estables. La fase líquida no es estable en la (a), y sólo es estable a la temperatura deT_{tp}, en la parte (b).

Por tanto, la línea μ frente a T para el gas cambia mucho más rápidamente (en un factor ~1000) con P que las líneas líquida y sólida. En la Figura 8.2 se ilustra este comportamiento, pudiendo ver que el punto en el que las líneas sólida y líquida intersectan se desplaza conforme la presión se incrementa. Como $V_m^{gas} >> V_m^{líquido} > 0$, un aumento de la presión siempre da lugar a una **elevación del punto de ebullición**. Un incremento de la presión da lugar a una **elevación del punto de congelación** si $V_m^{líquido} > V_m^{sólido}$ y a una **disminición del punto de congelación** si $V_m^{líquido} < V_m^{sólido}$, como en el caso del agua. Pocas sustancias obedecen la relación $V_m^{líquido} < V_m^{sólido}$ y las consecuencias de este inusual comportamiento para el agua se discuten en la Sección 8.2.

La línea μ frente a T para un gas cambia mucho más rápidamente con P que las líneas del líquido y el sólido. En consecuencia, los cambios de P pueden modificar la secuencia de fases al aumentar T respecto al orden "normal" sólido → líquido → gas mostrado en la Figura 8.1. Por ejemplo, la sublimación del hielo seco a 298 K y 1 bar se puede explicar usando la Figura 8.3a. Para el CO_2 a la presión normal, la línea μ frente a T para el líquido intersecta la correspondiente línea para el sólido a una temperatura más elevada que la línea gaseosa. Por tanto la transición sólido → líquido es desfavorable energéticamente con respecto a la transición sólido → gas a esta presión. Bajo estas condiciones, el sólido sublima y la temperatura de transición T_s se denomina **temperatura de sublimación**. Hay también una presión a la cual las líneas μ frente a T de las tres fases se cortan en el mismo punto. Los valores P, V_m y T para este punto especifican el **punto triple**, así llamado porque en este punto las tres fases coexisten en equilibrio. Este es el caso que se muestra en la Figura 8.3b. Las temperaturas del punto triple para un conjunto de sustancias se relacionan en la Tabla 8.1 (*véase* Apéndice B, Tablas de Datos).

8.2 El diagrama de fases presión–temperatura

Como se mostró en la sección previa, a un valor dado de presión y temperatura, un sistema que contiene una sustancia pura puede constar de una sola fase, dos fases en equilibrio o tres fases en equilibrio. La utilidad de un diagrama de fases es disponer esta información gráficamente. Pese a que cualesquiera dos variables macroscópicas del sistema P, V y T se pueden usar para construir un diagrama de fases, es particularmente útil el diagrama P–T. En esta

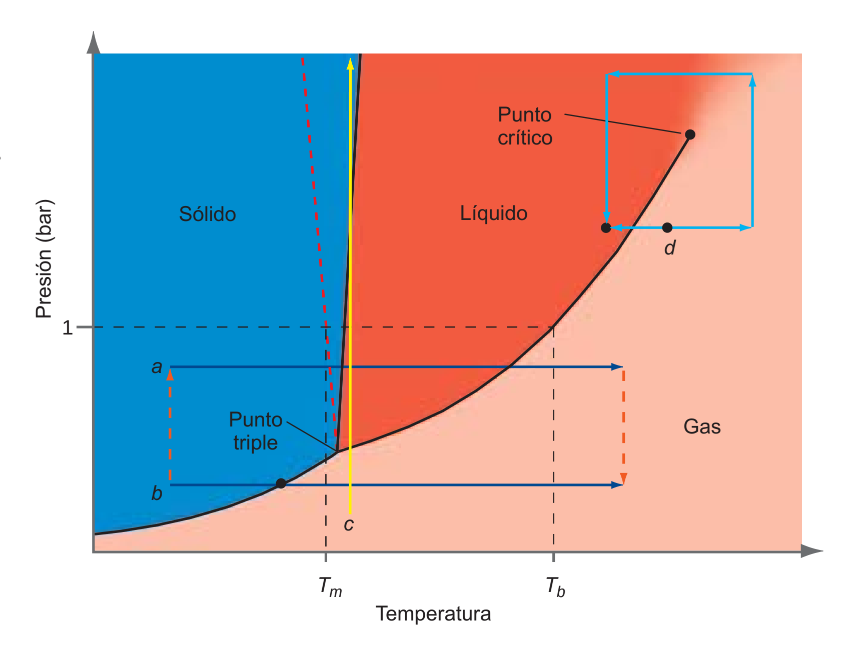


FIGURE 8.4
Un diagrama de fases *P–T* representa las regiones de fase única, las curvas de coexistencia de dos fases en equilibrio y un punto triple. En el texto se describen los procesos correspondientes a los caminos *a*, *b*, *c* y *d*. Se muestran dos curvas de coexistencia sólido - líquido. Para la mayor parte de las substancias, se observa la línea continua que tiene pendiente positiva. Para el agua, la línea de trazos roja corresponde a la pendiente negativa observada.

sección, se discuten las características del diagrama de fases *P–T* que son comunes para las substancias puras. Los diagramas de fases se determinan, en general, experimentalmente, pues en un material específico son las fuerzas entre los átomos las que determinan que fases son estables a una presión y temperatura dadas. Los cálculos a gran escala han llegado a ser suficientemente precisos como para que la mayor parte de los rasgos del diagrama de fases se puedan obtener usando modelos teóricos microscópicos. Sin embargo, como se muestra en la Sección 8.3, la Termodinámica puede decir mucho del diagrama de fases sin considerar las propiedades microscópicas del sistema.

En el **diagrama de fases *P–T*** que se muestra en la Figura 8.4, una sustancia pura presenta regiones de estabilidad en función de la presión y la temperatura. La mayor parte de los puntos *P,T* corresponden a una fase única sólida, líquida o gas. En el punto triple, las tres fases coexisten. El punto triple del agua está situado a 273.16 K y 611 Pa. Todos los puntos *P,T* para los que coexisten las dos mismas fases en equilibrio caen sobre una curva. Tal curva se denomina **curva de coexistencia**. En la Figura 8.4 se muestran tres curvas de coexistencia separadas, correspondientes a la coexistencia sólido–gas, sólido–líquido y gas–sólido. Como se muestra en la Sección 8.4, las pendientes de las curvas sólido–gas y líquido–gas son siempre positivas. Las pendiente de la curva sólido–líquido puede ser positiva o negativa.

El punto de ebullición de una sustancia se define como la temperatura a la que la presión de vapor de una sustancia iguala a la presión externa. La **temperatura de ebullición estándar** es la temperatura a la que la presión de vapor de una sustancia es 1 bar. La **temperatura de ebullición normal** es la temperatura a la que la presión de vapor de una sustancia es 1 atm. En la Tabla 8.2 se dan valores de las temperaturas de ebulición y congelación normal para una serie de substancias. Como 1 bar es ligeramente menor que 1 atm, la temperatura de ebullición estándar es ligeramente menor que la temperatura de ebullición normal. En las curvas de equilibrio entre dos fases en las que una de las fases que coexisten es el gas, *P* se refiere a la **presión de vapor** de la sustancia. En todas las regiones *P* indica la presión hidrostática que sería ejercida sobre la sustancia pura si estuviera confinada en un conjunto de pistón y cilindro.

La curva de coexistencia sólido–líquido establece el punto de fusión en función de la presión. La magnitud de la pendiente de esta curva es grande, como se probó en la Sección 8.4. Por tanto, T_m depende suavemente de la presión. La pendiente de la curva es positiva, y la temperatura de fusión aumenta con la presión como siempre que el sólido sea más denso que el líquido. Este es el caso en la mayor parte de las sustancias. La pendiente es negativa y la temperatura de fusión decrece con la presión si el sólido es menos denso que el líquido. El agua es una de las pocas sustancias que exhibe este comportamiento. Imagine la magia de las plantas acuáticas y animales en las zonas climáticas en las que la temperatura cae rutinariamente

TABLA 8.2

Temperaturas de fusión y ebullición y entalpías de transición a 1 atm de presión

Sustancia	Nombre	pf(*K*)	$\Delta H_{fusión}$ (kJ mol^{-1}) a T_m	pe (*K*)	$\Delta H_{vaporización}$ (kJ mol^{-1}) a T_b
Ar	Argón	83.8	1.12	87.3	6.43
Cl_2	Cloro	171.6	6.41	239.18	20.41
Fe	Hierro	1811	13.81	3023	349.5
H_2	Hidrógeno	13.81	0.12	20.4	0.90
H_2O	Agua	273.15	6.010	373.15	40.65
He	Helio	0.95	0.021	4.22	0.083
I_2	Iodo	386.8	14.73	457.5	41.57
N_2	Nitrógeno	63.5	0.71	77.5	5.57
Na	Sodio	370.87	2.60	1156	98.0
NO	Óxido nítrico	109.5	2.3	121.41	13.83
O_2	Oxígeno	54.36	0.44	90.7	6.82
SO_2	Dióxido de azufre	197.6		263.1	24.94
Si	Silicio	1687	50.21	2628	359
W	Wolframio	3695	52.31	5933	422.6
Xe	Xenón	161.4	1.81	165.11	12.62
CCl_4	Tetracloruro de carbono	250	3.28	349.8	29.82
CH_4	Metano	90.68	0.94	111.65	8.19
CH_3OH	Metanol	175.47	3.18	337.7	35.21
CO	Monóxido de carbono	68	0.83	81.6	6.04
C_2H_4	Eteno			169.38	13.53
C_2H_6	Etano	90.3	2.86	184.5	14.69
C_2H_5OH	Etanol	159.0	5.02	351.44	38.56
C_3H_8	Propano	85.46	3.53	231.08	19.04
C_5H_5N	Piridina			388.38	35.09
C_6H_6	Benceno	278.68	9.95	353.24	30.72
C_6H_5OH	Fenol	314.0	11.3	455.02	45.69
$C_6H_5CH_3$	Tolueno	178.16	6.85	383.78	33.18
$C_{10}H_8$	Naftaleno	353.3	17.87	491.14	43.18

Fuentes: Datos de Lide, D. R., Ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed. CRC Press, Boca Ratón, FL, 2002; Lide, D. R., Ed., *CRC Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data*. CRC Press, Boca Ratón, FL, 1994; y Blachnik, R., Ed., *D'Ans Lax Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, 4th ed. Springer, Berlín, 1998.

por debajo de 0°C en el invierno si el agua se comportara "normalmente". Los lagos comenzarían a congelarse en la interfase agua-aire y el hielo formado caería al fondo del lago. Esto daría lugar a la formación de más hielo hasta que el lago entero fuera totalmente hielo. En zonas climáticas frías, ocurriría que el hielo del fondo de los lagos permanecería en verano. La vida acuática para que nos resulta familiar no sobreviviría en un escenario tal.

La pendiente de la curva de coexistencia líquido–gas es mucho más pequeña que la de la curva de coexistencia sólido–líquido, como se probó en la Sección 8.4. Por tanto, el punto de ebullición depende más fuertemente de la presión que el punto de congelación. El punto de ebullición aumenta con la presión. Esta propiedad se utiliza en la cocina a presión. En una olla a presión el incremento de 1 bar de presión aumenta la temperatura de ebullición del agua en aproximadamente 20°C. La velocidad del proceso químico implicado en el cocinado aumenta

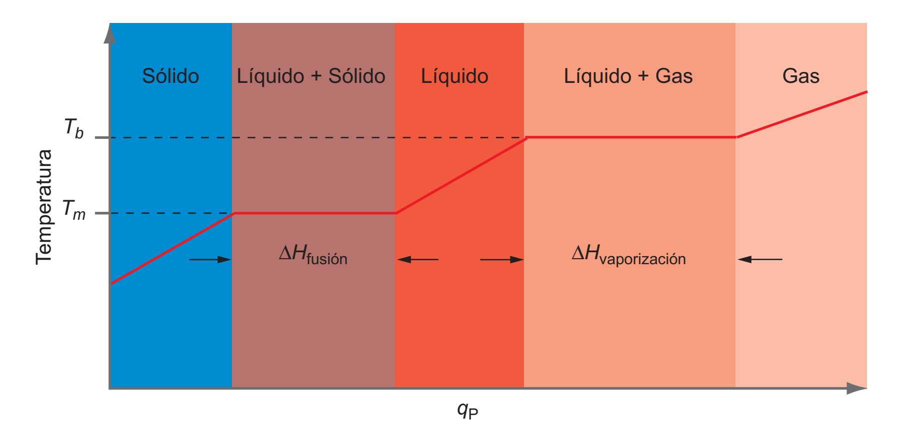


FIGURA 8.5
Curva temperatura frente calor para el proceso correspondiente al camino *a* de la Figura 8.4. La temperatura aumenta linealmente con q_P en las regiones de una sola fase y permanece constante a lo largo de las curvas de dos fases, conforme cambia la cantidad relativa de las dos fases en equilibrio (no está a escala).

exponencialmente con *T*. Por tanto, una olla a presión operando a $P = 2$ bar puede cocinar en un 20% – 40% del tiempo requerido para cocinar a la presión atmosférica. Por contra, un montañero encontraría que en el Himalaya la temperatura de ebullición del agua se reduce en aproximadamente 10°C. Cocinar en estas condiciones requiere significativamente más tiempo.

Mientras que la coexistencia de las curvas sólido–gas y líquido–sólido se extienden indefinidamente, la línea líquido–gas finaliza en el punto crítico, caracterizada por $T = T_c$ y $P = P_c$. Para $T > T_c$ y $P > P_c$, las fases líquida y gas tienen la misma densidad, de forma que no tiene sentido referirse a diferentes fases. Las sustancias para las que $T > T_c$ y $P > P_c$ se denominan fluidos supercríticos. Como se discute en la Sección 8.8, los fluídos supercríticos tienen propiedades inusuales que les hacen útiles en tecnología química.

Cada uno de los caminos marcados como *a, b, c* y *d* en la Figura 8.4 corresponden a procesos que demuestran la utilidad del diagrama de fases *P*–*T*. En lo que sigue, cada proceso se considera individualmente. El proceso *a* sigue un camino a presión constante (isobárico). Un ejemplo de este camino es el proceso de calentar hielo. El sistema está inicialmente en la región de una sola fase sólida. Supongamos que se añade calor al sistema a velocidad constante usando un flujo de corriente a través de un calentador resistivo. Como la presión es constante, $q_P = \Delta H$. Además, según discutimos en la Sección 2.4, $\Delta H \approx C_P \Delta T$ en una región de una fase única. Combinando esas ecuaciones, $\Delta T = q_P / C_P^{sólido}$. A lo largo del camino *a*, la temperatura aumenta linealmente con q_P en una región de fase única sólida, como se muestra en la Figura 8.5. A la temperatura de fusión T_m, el calor continúa siendo absorbido por el sistema conforme el sólido se transforma en líquido. Este sistema ahora consta de dos fases distintas, sólida y líquida. Conforme continúa fluyendo calor al sistema, la temperatura no aumenta hasta que el sistema consta enteramente de líquido. El calor tomado por mol del sistema a temperatura constante T_m es $\Delta H_{fusión}$.

La temperatura, de nuevo, crece linealmente con q_P y $\Delta T = q_P / C_P^{líquido}$ hasta que se alcanza el punto de ebullición. A esta temperatura el sistema consta de dos fases, líquida y gas. La temperatura permanece constante hasta que todo el líquido se convierte en gas. El calor tomado por mol de sistema a la temperatura constante T_b es $\Delta H_{vaporización}$. Finalmente, el sistema entra en la región de fase única gas. A lo largo del camino *b*, la presión es menor que la presión del punto triple. Por tanto, la fase líquida no es estable y el sólido se convierte directamente en la forma gaseosa. Como muestra la Figura 8.4, hay solamente un intervalo de dos fases a lo largo de este camino. En la Figura 8.6 se muestra un diagrama que indica la relación entre temperatura y flujo de calor.

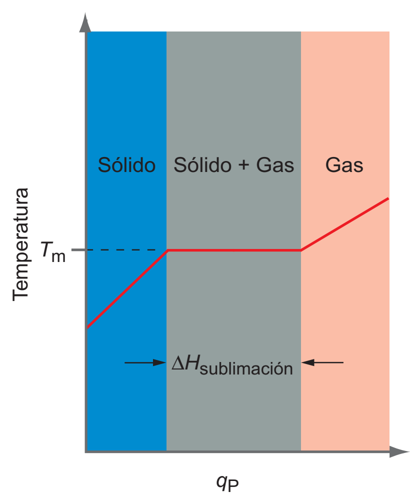


FIGURA 8.6
Curva temperatura frente a calor para el proceso correspondiente al camino *b* de la Figura 8.4. La temperatura aumenta linealmente con q_P en las regiones de una sola fase y permanece constante a lo largo de las curvas de dos fases conforme cambia la cantidad relativa de las dos fases en equilibrio (no está a escala).

Nótese que los estados inicial y final del proceso *b* se pueden alcanzar en una ruta alternativa descrita por las flechas verticales de trazos de la Figura 8.4. La presión del sistema en el proceso *b* se puede aumentar hasta el valor del estado inicial del proceso *a* a temperatura constante. El proceso siguiente describe el proceso *a*, después de que la presión vuelve a la presión final del proceso *b*. Invocando la ley de Hess, el cambio de entalpía para este camino y para el camino *b* son iguales. Ahora imaginemos que la presión constante de los procesos *a* y *b* difiere sólo en una cantidad infinitesimal, pese a que para *a* es más elevada que la presión del punto triple, y que para *b* es menor que la presión del

punto triple Podemos expresar esta situación matemáticamente haciendo la presión del proceso igual a $P_{tp} + dP$, y para el proceso b igual a $P_{tp} - dP$. Examinamos el límite $dP \to 0$. En este límite, $\Delta H \to 0$ para los dos pasos del proceso indicados mediante flechas de trazos debido a que $dP \to 0$. Por tanto, ΔH para la transformación sólido → líquido → gas en el proceso a y para la transformación sólido → gas en el proceso b deben ser idénticas. Concluimos que

$$\Delta H = \Delta H_{sublimación} = \Delta H_{fusión} + \Delta H_{vaporización} \tag{8.4}$$

El camino c corresponde a un proceso isotérmico en el que la presión se incrementa. El estado inicial del sistema está en la región de fase única. Conforme el gas se comprime, se licúa ya que cruza la curva de coexistencia sólido–líquido. Si la presión aumenta posteriormente, la muestra se congela ya que cruza la curva de coexistencia líquido–sólido. La cristalización es exotérmica, y el calor fluye al medio circundante conforme el líquido se solidifica. Si se invierte el proceso, el calor debe fluir hacia el sistema para mantener la T constante conforme el sólido funde.

Si T está por debajo de la temperatura del punto triple, el líquido existe en el equilibrio sólo si la pendiente de la curva de coexistencia líquido–sólido es negativa, como es el caso del agua. El agua líquida por debajo de la temperatura del punto triple puede congelar a T constante si la presión baja lo suficiente para cruzar la curva de coexistencia líquido–sólido. Como ejemplo de este proceso una varilla fina a la que se le sujeta algo pesado en cada extremo se tiende sobre un bloque de hielo. Con el tiempo, se observa que la varilla se une al bloque de hielo pudiendo pasar a través del bloque. No hay evidencia visible del paso de la varilla en fomar de una zanja estrecha. ¿Qué ocurre en este proceso? Como la varilla es fina, la fuerza sobre la varilla origina una elevada presión en el área del bloque de hielo en contacto con la parte de abajo de la varilla. Esta elevada presión causa una fusión local del hielo por debajo de la varilla. La fusión permite que la varilla desplace el agua líquida, que fluye para ocupar el volumen inmediatamente por encima de la varilla. Como en esta región el agua no experimenta una presión elevada, se congela de nuevo y oculta el paso de la varilla.

En la Figura 8.4 se ilustra la consecuencia de que la curva de coexistencia gas-líquido tenga un punto crítico. El proceso d, indicado por la flecha de doble sentido, es un calentamiento o enfriamiento a presión constante de forma que cruza la curva de coexistencia gas–líquido. En un proceso reversible, se observa una interfase claramente visible a lo largo de la curva de coexistencia de dos fases gas–líquido. Sin embargo, puede llevarse a cabo el mismo proceso global en las cuatro etapas indicadas por las flechas simples. En este caso, no se observa la coexistencia de dos fases, porque no se cruza la curva de coexistencia gas–líquido. La transición global es la misma a lo largo de ambos caminos, es decir, el gas se transforma en líquido. Sin embargo, en este proceso no se observan interfases.

PROBLEMA EJEMPLO 8.1

Dibuje un diagrama de fases genérico P–T como el que se muestra en la Figura 8.4. Dibuje los caminos que corresponden a los procesos que se describen a continuación:

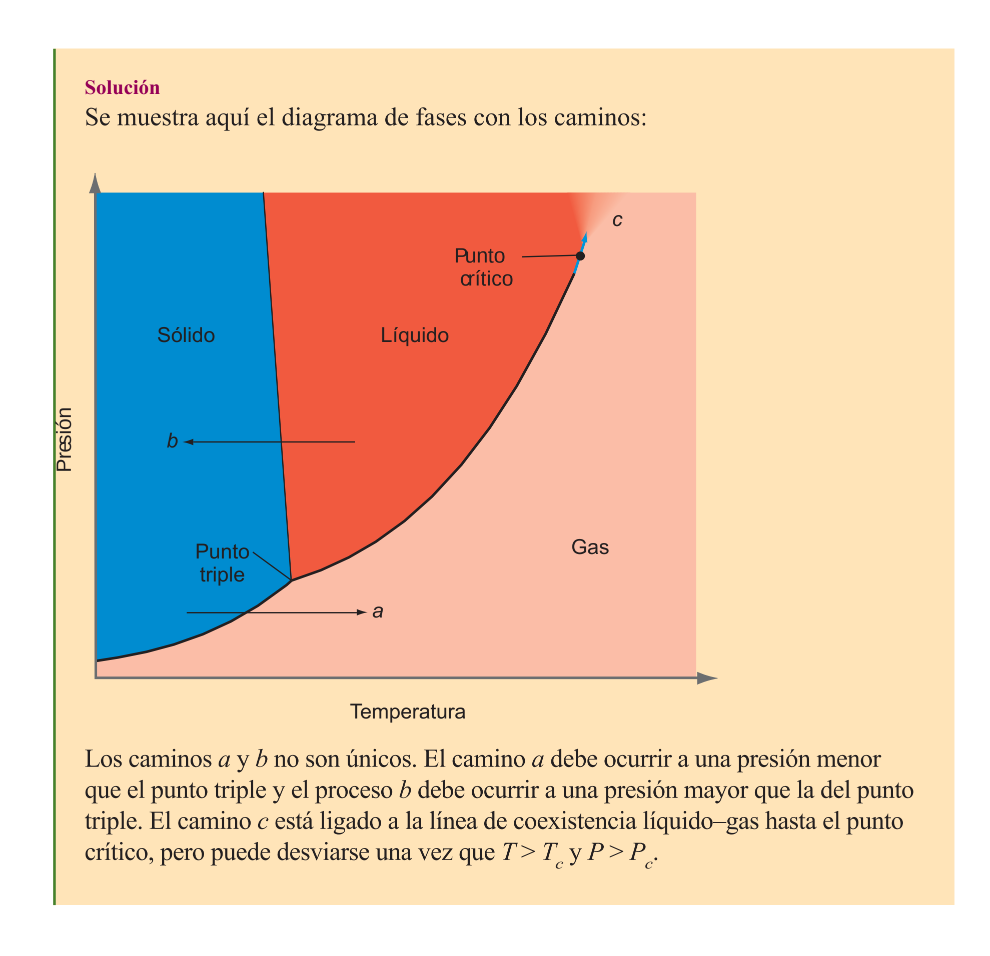
a. Tendemos la colada para secarla a temperatura por debajo del punto triple. Inicialmente, el agua de la ropa húmeda se ha congelado. Sin embargo, después de unas horas al sol, la ropa está caliente, seca y suave.

b. Una pequeña cantidad de etanol está contenida en una botella termo. Se inserta un tubo test en el cuello del termo a través de un tapón de caucho. Unos pocos minutos después de llenar el tubo test con nitrógeno líquido, el etanol no es visible en el fondo de la botella.

c. Un conjunto transparente de cilindro y pistón contiene sólo un líquido puro en equilibrio con su presión de vapor. Es claramente visible una interfase entre las dos fases. Cuando aumenta la temperatura en una pequeña cantidad, la interfase desaparece.

Solución

Se muestra aquí el diagrama de fases con los caminos:



Los caminos a y b no son únicos. El camino a debe ocurrir a una presión menor que el punto triple y el proceso b debe ocurrir a una presión mayor que la del punto triple. El camino c está ligado a la línea de coexistencia líquido–gas hasta el punto crítico, pero puede desviarse una vez que $T > T_c$ y $P > P_c$.

En la Figura 8.7 se muestra un diagrama de fases P–T del agua para valores elevados de P. El agua tiene varias fases sólidas que son estables en diferentes rangos de presiones debido a que tienen diferentes densidades. Se han identificado once formas cristalinas de hielo a la presión de 10^{12} atm. Para una colección comprensiva de material sobre el diagrama de fases del agua, *véase*

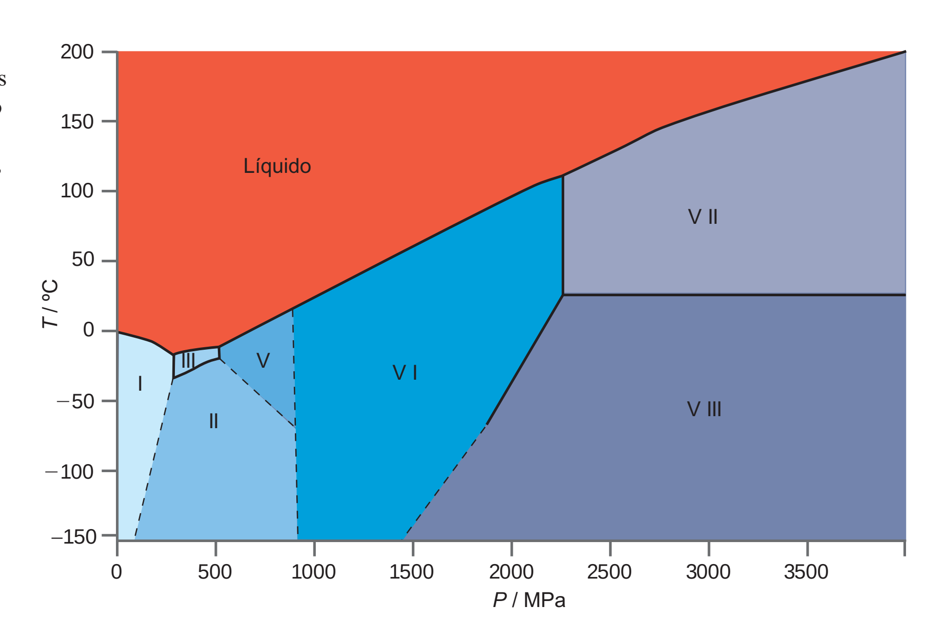


FIGURA 8.7
Diagrama de fases P–T de H_2O a presiones hasta 3.5×10^{10} bar. (Impreso con permiso de D. R. Lide, Ed., CRC *Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed., Figura 3, página 12-202, CRC Press, Boca Ratón, FL, 2002.)

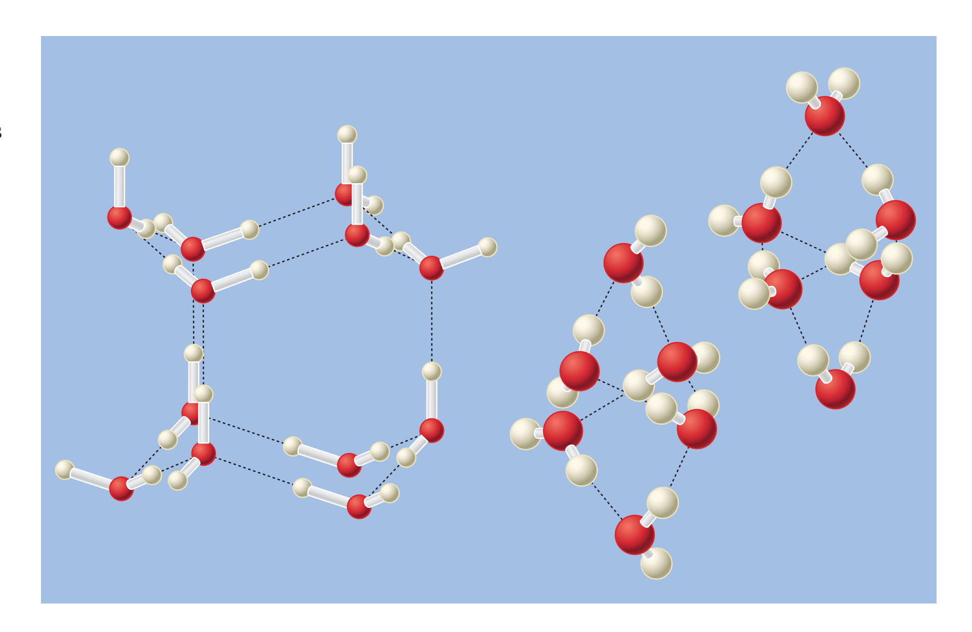


FIGURA 8.8
Se muestran dos diferentes estructuras cristalinas. Hielo hexagonal (izquierda) es la forma estable del hielo bajo condiciones atmosféricas. HieloVI (derecha) sólo es estable a presiones elevadas, como se muestra en el diagrama de fases de la Figura 8.7. La línea de trazos indica los enlaces de hidrógeno.

http://www.lsbu.ac.uk/water/phase.html. Nótese en la Figura 8.7 que el hielo VI no funde hasta que la temperatura ha subido a ~ 100°C para P = 2000 MPa.

El hielo hexagonal (hielo I) es la forma normal del hielo y la nieve. La estructura que se muestra en la Figura 8.8 puede considerarse formada por una serie de hojas paralelas, conectadas entre si a través de enlaces de hidrógeno. El hielo hexagonal tiene una estructura casi abierta con una densidad de 0.931 g cm^{-3} cerca del punto triple. La Figura 8.8 también muestra la estructura cristalina del hielo VI. En esta estructura todas las moléculas de agua están unidas mediante enlaces de hidrógeno a otras cuatro moléculas. El hielo VI está mucho más empaquetado que el hielo hexagonal, y tiene una densidad de 1.31 g cm^{-3} a 1.6 GPa, mientras que la densidad del agua líquida a la misma presión es 1.18 g cm^{-3}. Nótese que el hielo VI no flota sobre el agua líquida.

Como se muestra en la Figura 8.7, los diagramas de fases pueden ser muy complejos para las sustancias simples porque pueden existir varias fases sólidas cuando se varían P y T. Un ejemplo más es el azufre, que puede también existir en varias fases sólidas diferentes. Una porción del diagrama de fases del azufre se muestra en la Figura 8.9, y las fases sólidas se describen mediante la simetría de sus celdas unidad. Nótese que varios puntos corresponden al equilibrio entre tres fases.

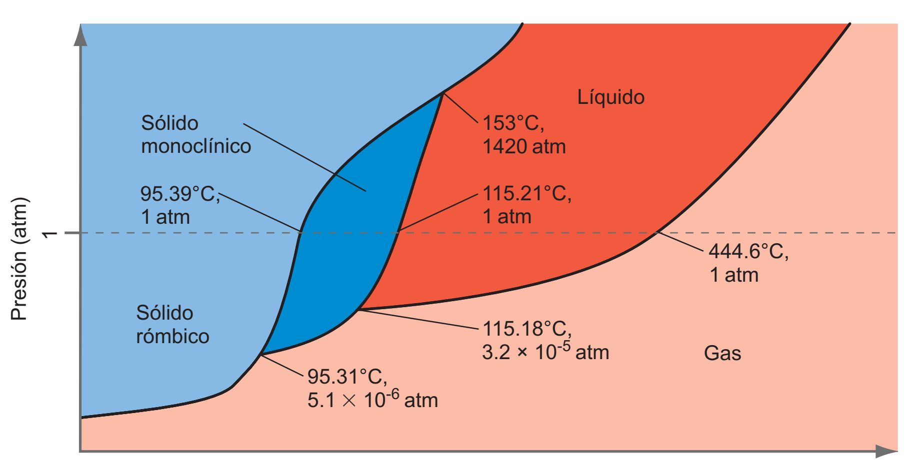


FIGURA 8.9
El diagrama de fases P–T para el azufre (no está a escala).

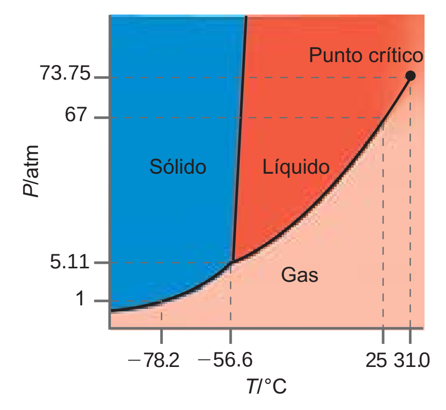


FIGURA 8.10
Diagrama de fases P–T para el CO_2 (no está a escala).

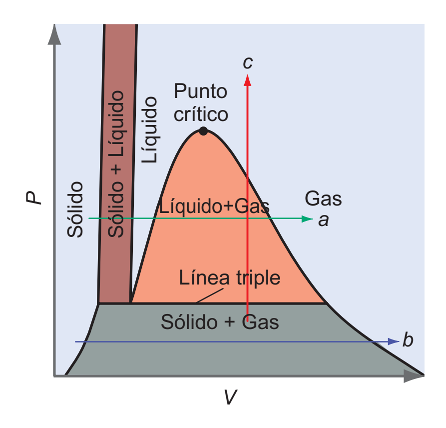


FIGURA 8.11
Diagrama de fases P–V mostrando las regiones de coexistencia de una y dos fases, un punto crítico y una línea triple. Las áreas de coexistencia de dos fases están coloreadas.

Por contra, el diagrama de fases de CO_2 mostrado en la Figura 8.10 es más simple. Es similar en estructura al del agua, pero la curva de coexistencia sólido–líquido tiene una pendiente positiva. Varios de los problemas y cuestiones del final del Capítulo se refieren a los diagramas de fases de las Figuras 8.7, 8.9 y 8.10.

8.3 Diagramas de fases presión–volumen y presión–volumen–temperatura

En la Sección previa, se han descrito las regiones de estabilidad y equilibrio de las fases sólida, liquida y gas usando diagramas de fases P–T. Cualquier diagrama de fases que incluya sólo dos de las tres variables de estado es limitado, porque no contiene información sobre la tercera variable. En primer lugar complementaremos la información contenida en el diagrama de fases P–T con un diagrama P–V, y entonces combinaremos esas dos representaciones en un diagrama de fases P–V–T. La Figura 8.11 muestra un **diagrama de fases *P–V*** para una sustancia para la que $V_m^{líquido} > V_m^{sólido}$.

Se aprecian diferencias significativas en la forma en la que se representa la coexistencia de dos y tres fases en estos diagramas de dos fases. Las curvas de coexistencia de los diagramas de fases P–T se convierten en regiones de dos fases en los diagramas de fases P–V, debido a que el volumen de un sistema en el que coexisten dos fases varía con las cantidades relativas de material de cada fase. Para presiones muy por debajo del punto crítico, el rango de V en el que coexisten gas y líquido es grande, comparado con el rango de V en el que coexiste sólido y líquido, debido a que $V_m^{sólido} < V_m^{líquido} << V_m^{gas}$. Por tanto, la región de coexistencia gas–líquido es más amplia que la región de coexistencia sólido–líquido. Nótese que el punto triple del diagrama de fases P–T se transforma en una línea triple en el diagrama P–V. Pese a que P y T tienen valores únicos en el punto triple, V puede encontrarse entre un valor máximo para el que el sistema consta casi enteramente de gas con trazas de fases líquida y sólida, y un valor mínimo para el que el sistema consta casi enteramente de sólido con trazas de fases líquida y gas.

En la Figura 8.11 se ilustra la utilidad del diagrama P–V trazando varios procesos. En el proceso *a*, un sólido se convierte en gas aumentando la temperatura en un proceso isobárico para el que P es mayor que la presión del punto triple. Este mismo proceso se describió en la Figura 8.4. En el diagrama de fases P–V, parece claro que este proceso implica cambios grandes en el volumen en la región de coexistencia de las dos fases en la que la temperatura permanece constante, algo que no era obvio en la Figura 8.4. El proceso *b* muestra una transición isobárica de sólido a gas, para P por debajo de la presión del punto triple, para la que el sistema tiene sólo una región de coexistencia de dos fases. El proceso *c* muestra una transición a volumen constante de un sistema que consta de un sólido y vapor en equilibrio a un fluido supercrítico. ¿Cómo cambia la temperatura a lo largo de este camino?

El Proceso *b* de la Figura 8.11 se conoce como **secado por congelación**. El alimento que va a ser secado por congelación se sitúa en un vaso a −10 ºC y se permite que el sistema se equilibre a esta temperatura. La presión parcial del H_2O(g) en equilibrio con los cristales de hielo del alimento en esas condiciones es 260 Pa. Ahora se conecta una bomba de vacío y se bombea fuera la fase gas. La temperatura alcanza el valor del estado estacionario determinado por la conducción de calor en la muestra y la pérdida de calor a través de la sublimación. El sólido tiene una presión de vapor de equilibrio determinada por la temperatura del estado estacionario. Conforme la bomba saca agua de la fase gas el hielo sublima espontáneamente en orden a mantener la presión parcial del agua en fase gas en su valor de equilibrio. Si la capacidad de la bomba de vacío es suficiente para mantener la presión parcial del agua por debajo de su valor de equilibrio a −10°C, todo el hielo de la muestra de alimento sublimará. Después de que se completa la sublimación, el alimento se ha secado por congelación.

Toda la información sobre los valores de P, V y T correspondientes a las regiones de una sola fase, las regiones de dos fases y el punto triple de los diagramas de fases P–T y P–V se representa mejor en un **diagrama de fases *P–V–T*** tridimensional. En la Figura 8.12 se muestra uno de estos diagramas para un gas ideal, que no existe en la forma de fases condensadas.

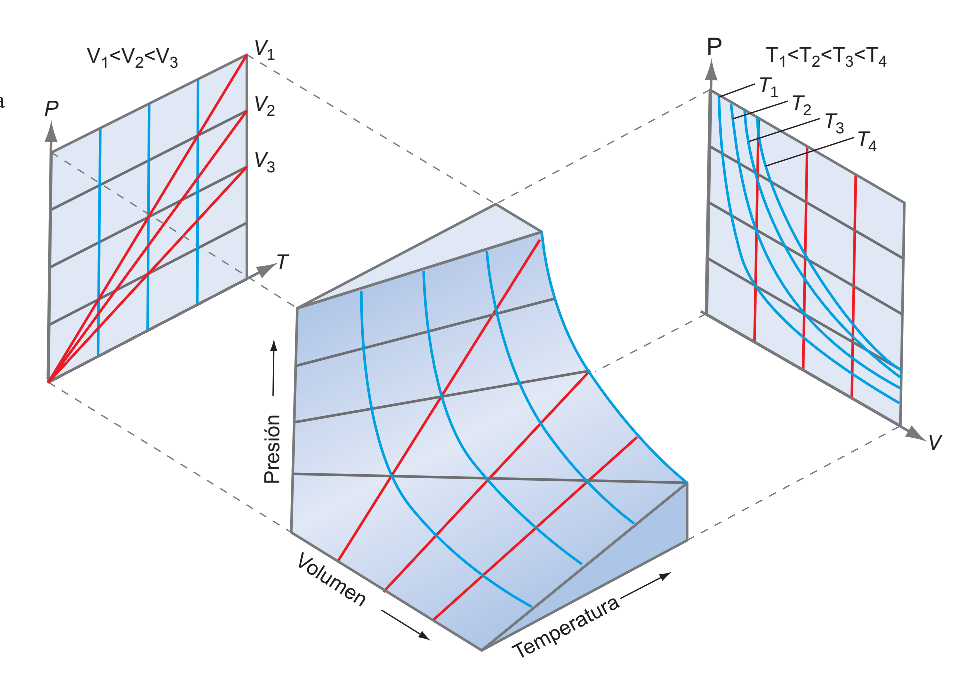


FIGURA 8.12
Diagrama P–V–T para un gas ideal. Los caminos a presión, volumen y temperatura constantes se muestran en las curvas en negro, rojo y azul, respectivamente.

Es fácil obtener los diagramas de fases P–T a partir de los diagramas de fases P–V–T. El diagrama de fases P–T es una proyección de la superficie tridimensional sobre el plano P–T, y el diagrama de fases P–V es una proyección de la superficie tridimensional sobre el plano P–V.

La Figura 8.13 muestra un diagrama P–V–T para una sustancia que se expande tras fundir. La utilidad del diagrama de fases P–V–T se puede ilustrar revisando la conversión isobárica de un sólido a un gas a temperatura por encima del punto triple, como el proceso a de la Figura 8.4. Este proceso se muestra en la Figura 8.13 como el camino $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow e \rightarrow f$. Podemos ver ahora el incremento de temperatura a lo largo de los segmentos $a \rightarrow b$, $c \rightarrow d$ y $e \rightarrow f$, todos ligados con regiones de una sola fase, mientras que permanece constante a los largo de los segmentos $b \rightarrow c$ y $d \rightarrow e$, que están ligados a las regiones de dos fases. Similarmente, el proceso c de la Figura 8.4 se muestra como el camino $g \rightarrow h \rightarrow i \rightarrow k \rightarrow l \rightarrow m$ en la Figura 8.13.

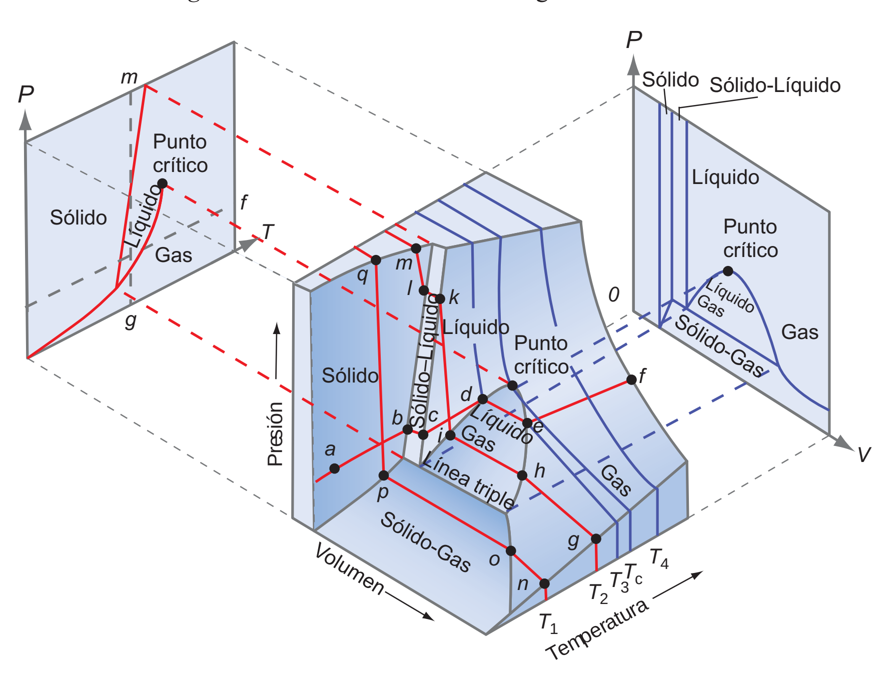


FIGURA 8.13
Diagrama de fases P–V–T para una sustancia que se contrae cuando se congela. Los procesos indicados se discuten en el texto.

8.4 Base teórica del diagrama de fases *P–T*

Esta Sección proporciona una base teórica para las curvas de coexistencia que separan las diferentes regiones de fase única en los diagramas de fases *P–T*. A lo largo de las curvas de coexistencia, hay dos fases en equilibrio. A partir de la Sección 5.6, sabemos que si dos fases, α y β, están en equilibrio a la presión P y temperatura T, sus potenciales químicos deben ser iguales:

$$\mu_\alpha(P,T) = \mu_\beta(P,T) \tag{8.5}$$

Si las variables macroscópicas cambian en una pequeña cantidad, $P,T \to P + dP, T + dT$ tales que la presión y temperatura todavía estén ligadas a la curva de coexistencia, entonces

$$\mu_\alpha(P,T) + d\mu_\alpha = \mu_\beta(P,T) + d\mu_\beta \tag{8.6}$$

Para que las dos fases permanezcan en equilibrio,

$$d\mu_\alpha = d\mu_\beta \tag{8.7}$$

Debido a que $d\mu$ se puede expresar en términos de dT y dP,

$$d\mu_\alpha = -S_{m\alpha}dT + V_{m\alpha}dP \quad \text{y} \quad d\mu_\beta = -S_{m\beta}dT + V_{m\beta}dP \tag{8.8}$$

Las expresiones para $d\mu$ se pueden igualar, dando

$$-S_{m\alpha}dT + V_{m\alpha}dP = -S_{m\beta}dT + V_{m\beta}dP \quad \text{o} \tag{8.9}$$
$$(S_{m\beta} - S_{m\alpha})dT = (V_{m\beta} - V_{m\alpha})dP$$

Supongamos que como $P, T \to P + dP,\ T + dT$, una cierta cantidad incremental de la fase α se transforma en la fase β. En este caso, $\Delta S_m = S_{m\beta} - S_{m\alpha}$ y $\Delta V_m = V_{m\beta} - V_{m\alpha}$. Reagrupando la Ecuación (8.9) obtenemos la **ecuación de Clapeyron**:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} \tag{8.10}$$

La importancia de la ecuación de Clapeyron es que permite calcular la pendiente de las curvas de coexistencia en el diagrama de fases *P–T* si son conocidas ΔS_m y ΔV_m para la transición. Se puede usar la ecuación de Clapeyron para estimar la pendiente de la curva de coexistencia sólido–líquido. A la temperatura de fusión,

$$\Delta G_m^{fusión} = \Delta H_m^{fusión} - T\Delta S_m^{fusión} = 0 \tag{8.11}$$

Por tanto, los valores de ΔS_m para la transición de fusión se pueden calcular a partir de la entalpía y la temperatura de fusión. En la Tabla 8.2 se muestran valores de las temperaturas de fusión y vaporización normales, así como ΔH_m para la fusión y la vaporización, para varios elementos y compuestos. Pese a que hay una variación significativa de esos valores, para nuestros propósitos, es suficiente usar el valor medio de $\Delta S_m^{fusión} = 22$ J mol^{-1} K^{-1}calculado a partir de los datos de la Tabla 8.2 en orden a estimar la pendiente de la curva de coexistencia sólido–líquido.

Para la transición de fusión, ΔV es pequeño debido a que las densidades de los estados sólido y líquido son muy similares. El promedio $\Delta V_m^{fusión}$ para Ag, AgCl, Ca, $CaCl_2$, K, KCl, Na, NaCl y H_2O es $+ 4 \times 10^{-6}$ m^3. De estas substancias, solo el H_2O tiene un valor negativo para $\Delta V_m^{fusión}$. A continuación usamos los valores medio de $\Delta S_m^{fusión}$ y $\Delta V_m^{fusión}$ para estimar la pendiente de la curva de coexistencia sólido–líquido:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{fusión} = \frac{\Delta S_m^{fusión}}{\Delta V_m^{fusión}} \approx \frac{22 \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}}{\pm 4 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}$$
$$= \pm\ 5.5 \times 10^6 \text{ Pa K}^{-1} = \pm 55 \text{ bar K}^{-1} \tag{8.12}$$

Invirtiendo este resultado, $(dT/dP)_{fusión} \approx \pm 0.02\,\mathrm{K\,bar^{-1}}$. Se requiere un aumento de P en ~50 bar para cambiar la temperatura de fusión en un grado. Este resultado explica la elevada pendiente de la curva de coexistencia sólido–líquido de la Figura 8.4.

El mismo análisis se aplica a la curva de coexistencia líquido–gas. Como $\Delta H_m^{vaporización}$ y $\Delta V_m^{vaporización} = V_m^{gas} - V_m^{líquido}$ son siempre positivos $(dP/dT)_{vaporización}$ es siempre positivo. El promedio de $\Delta S_m^{vaporización}$ para las sustancias mostradas en la Tabla 8.2 es 95 J mol^{-1} K^{-1}. Este valor está de acuerdo con la **regla de Trouton**, que establece que $\Delta S_m^{vaporización} \approx 90$ J mol^{-1} K^{-1} para líquidos. La regla falla para líquidos en los que se dan interacciones fuertes entre las moléculas como aquellas conlos grupos –OH o $-NH_2$, capaces de formar enlaces de hidrógeno.

El volumen molar de un gas ideal es, aproximadamente, 20 L mol^{-1} en el rango de temperatura en el que muchos líquidos hierven. Como $V_m^{gas} >> V_m^{liquid}, \Delta V_m^{vaporización} \approx 20 \times 10^{-3}\,\mathrm{m^3\,mol^{-1}}$. La pendiente de la línea de coexistencia líquido–gas viene dada por

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{vaporización} = \frac{\Delta S_m^{vaporización}}{\Delta V_m^{vaporización}} \approx \frac{95\ \mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}}{2 \times 10^{-2}\ \mathrm{m^3\,mol^{-1}}} \approx 5 \times 10^3\ \mathrm{Pa\,K^{-1}}$$
$$= 5 \times 10^{-2}\ \mathrm{bar\,K^{-1}} \tag{8.13}$$

Esta pendiente es un factor 10^3 más pequeña que la pendiente de la curva de coexistencia líquido–sólido. Invirtiendo este resultado, $(dT/dP)_{vaporización} \approx 20\,\mathrm{K\,bar^{-1}}$. Este resultado muestra que con un modesto incremento de la presión aumenta de forma significativa el punto de ebullición de un líquido. Por esta razón, una olla a presión no precisa soportar altas presiones. Nótese que la pendiente de la curva de coexistencia líquido–gas de la Figura 8.4 es mucho menor que la de la curva de coexistencia sólido–líquido. La pendiente de ambas curvas aumenta con T debido a que ΔS aumenta con T.

La curva de coexistencia sólido–gas se puede analizar, también, usando la ecuación de Clapeyron. Como la entropía es una función de estado, el cambio de entropía para el proceso sólido $(P,T) \rightarrow$ gas (P,T) y sólido $(P,T) \rightarrow$ líquido $(P,T) \rightarrow$ gas (P,T) debe ser el mismo. Por tanto, $\Delta S_m^{sublimación} = \Delta S_m^{fusión} + \Delta S_m^{vaporización} > \Delta S_m^{vaporización}$. Como el volumen molar del gas es mucho más grande que el del sólido o líquido, $\Delta V_m^{sublimación} \approx \Delta V_m^{vaporización}$. Concluimos que $(dP/dT)_{sublimación} > (dP/dT)_{vaporización}$. Por tanto, la pendiente de la curva de coexistencia sólido–gas será mayor que la de la curva de coexistencia líquido–gas. Como esta comparación se aplica a un valor común de la temperatura, es mejor hacerlo para temperaturas justamente por encima y por debajo de la temperatura del punto triple. En la Figura 8.4 se exagera la diferencia de la pendiente de estas dos curvas de coexistencia.

8.5 Uso de la ecuación de Clapeyron para calcular la presión de vapor en función de *T*

A partir de la observación de un recipiente de agua conforme se calienta en un hornillo, parece claro que la presión de vapor de un líquido crece rápidamente con el incremento de temperatura. La misma conclusión vale para un sólido por debajo del punto triple. Para calcular la presión de vapor a diferentes temperaturas, se debe integrar la ecuación de Clapeyron. Consideremos la curva de coexistencia sólido–líquido:

$$\int_{P_i}^{P_f} dP = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\Delta S_m^{fusión}}{\Delta V_m^{fusión}} dT = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\Delta H_m^{fusión}}{\Delta V_m^{fusión}} \frac{dT}{T} \approx \frac{\Delta H_m^{fusión}}{\Delta V_m^{fusión}} \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} \tag{8.14}$$

donde la integración es a lo largo de la curva de coexistencia sólido–líquido. En el último paso, se ha supuesto que $\Delta H_m^{fusión}$ y $\Delta V_m^{fusión}$ son independientes de T en todo el rango de temperaturas de interés. Suponiendo que $(T_f - T_i)/T_i$ es pequeño, la ecuación se puede simplificar para dar

$$P_f - P_i = \frac{\Delta H_m^{fusión}}{\Delta V_m^{fusión}} \ln \frac{T_f}{T_i} = \frac{\Delta H_m^{fusión}}{\Delta V_m^{fusión}} \ln \frac{T_i + \Delta T}{T_i} \approx \frac{\Delta H_m^{fusión}}{\Delta V_m^{fusión}} \frac{\Delta T}{T_i} \tag{8.15}$$

Donde hemos usado el resultado $\ln(1 + x) = x$ para $x << 1$, obtenido desarrollando $\ln(1 + x)$ en serie de Taylor en torno a $x = 0$. Vemos que ΔP varía linealmente con ΔT en este límite. El valor de la pendiente dP/dT se discutió en la Sección previa.

Para la curva de coexistencia líquido–gas, tenemos un resultado diferente, porque $\Delta V \approx V^{gas}$. Suponiendo que es válida la ley del gas ideal, entonces

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m^{vaporización}}{\Delta V_m^{vaporización}} \approx \frac{\Delta H_m^{vaporización}}{TV^{gas}} = \frac{P\Delta H_m^{vaporización}}{RT^2} \tag{8.16}$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_m^{vaporización}}{R}\frac{dT}{T^2}$$

Suponiendo que $\Delta H_m^{vaporización}$ permanece constante en el rango de temperaturas de interés,

$$\int_{P_i}^{P_f} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_m^{vaporización}}{R} \times \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T^2} \tag{8.17}$$

$$\ln\frac{P_f}{P_i} = -\frac{\Delta H_m^{vaporización}}{R} \times \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i}\right)$$

Para la curva de coexistencia sólido–gas se sigue el mismo procedimiento. El resultado es el mismo que el de la Ecuación (8.17) con $\Delta H_m^{sublimación}$ sustituido por $\Delta H_m^{vaporización}$. La Ecuación (8.17) proporciona una vía para determinar la entalpía de vaporización de un líquido midiendo su presión de vapor en función de la temperatura, como muestra el Problema Ejemplo 8.2. En esta discusión, se ha supuesto que $\Delta H_m^{vaporización}$ es independiente de la temperatura. Se pueden obtener valores más precisos de la presión de vapor en función de la temperatura ajustando datos experimentales, lo que da lugar a una expresión empírica para la presión de vapor en función de la temperatura. En las Tablas 8.3 y 8.4 (*véase* Apéndice B, Tabla de datos) se dan estas funciones para líquidos y sólidos seleccionados.

PROBLEMA EJEMPLO 8.2

La temperatura de ebullición normal del benceno es 353.24 K, y la presión de vapor del benceno líquido es 1.00×10^4 Pa a 20.0°C. La entalpía de fusión es 9.95 kJ mol^{-1} y la presión de vapor del benceno sólido es 88.0 Pa a –44.3°C. Calcule:

a. $\Delta H_m^{vaporización}$

b. $\Delta S_m^{vaporización}$

c. Temperatura y presión del punto triple

Solución

a. Calculamos $\Delta H_m^{vaporización}$ usando la ecuación de Clapeyron ya que conocemos la presión de vapor a dos temperaturas diferentes:

$$\ln\frac{P_f}{P_i} = -\frac{\Delta H_m^{vaporización}}{R}\left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i}\right)$$

$$\Delta H_m^{vaporización} = -\frac{R\ln\frac{P_f}{P_i}}{\left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i}\right)} = -\frac{8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1} \times \ln\frac{101{,}325 \text{ Pa}}{1.00 \times 10^4 \text{ Pa}}}{\left(\frac{1}{353.24 \text{ K}} - \frac{1}{273.15 + 20.0 \text{ K}}\right)}$$

$$= 33.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b. $$\Delta S_m^{vaporización} = \frac{\Delta H_m^{vaporización}}{T_b} = \frac{33.2 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{353.24 \text{ K}} = 93.9 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

c. En el punto triple, las presiones del sólido y líquido son iguales:

$$\ln \frac{P_{tp}^{líquido}}{P^\circ} = \ln \frac{P_i^{líquido}}{P^\circ} - \frac{\Delta H_m^{vaporización}}{R}\left(\frac{1}{T_{tp}} - \frac{1}{T_i^{líquido}}\right)$$

$$\ln \frac{P_{tp}^{sólido}}{P^\circ} = \ln \frac{P_i^{sólido}}{P^\circ} - \frac{\Delta H_m^{sublimación}}{R}\left(\frac{1}{T_{tp}} - \frac{1}{T_i^{sólido}}\right)$$

$$\ln \frac{P_i^{líquido}}{P^\circ} - \ln \frac{P_i^{sólido}}{P^\circ} - \frac{\Delta H_m^{sublimación}}{RT_i^{sólido}} + \frac{\Delta H_m^{vaporización}}{RT_i^{líquido}} = \frac{(\Delta H_m^{vaporización} - \Delta H_m^{sublimación})}{RT_{tp}}$$

$$T_{tp} = \frac{(\Delta H_m^{vaporización} - \Delta H_m^{sublimación})}{R\left(\ln \frac{P_i^{líquido}}{P^\circ} - \ln \frac{P_i^{sólido}}{P^\circ} - \frac{\Delta H_m^{sublimación}}{RT_i^{sólido}} + \frac{\Delta H_m^{vaporización}}{RT_i^{líquido}}\right)}$$

$$= \frac{9.95 \times 10^3 \text{J mol}^{-1}}{8.314 \text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \times \left(\begin{array}{l} \ln \frac{10{,}000 \text{ Pa}}{1 \text{ Pa}} - \ln \frac{88.0 \text{ Pa}}{1 \text{ Pa}} - \frac{(33.2 \times 10^3 + 9.95 \times 10^3) \text{J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 228.9 \text{ K}} \\ + \frac{33.2 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 293.15 \text{ K}} \end{array}\right)}$$

$$= 277 \text{ K}$$

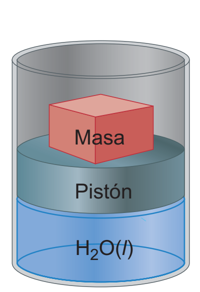
Calculamos la presión del punto triple usando la ecuación de Clapeyron:

$$\ln \frac{P_f}{P_i} = -\frac{\Delta H_m^{vaporización}}{R}\left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i}\right)$$

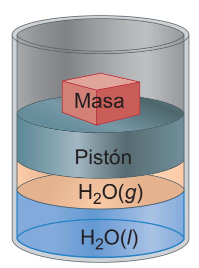
$$\ln \frac{P_{tp}}{101325} = -\frac{33.2 \times 10^3 \text{J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}} \times \left(\frac{1}{277 \text{ K}} - \frac{1}{353.24 \text{ K}}\right)$$

$$\ln \frac{P_{tp}}{P^\circ} = 8.41465$$

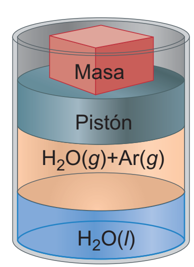
$$P_{tp} = 4.51 \times 10^3 \text{ Pa}$$



$P_{externa}$ = 1.00 bar
(a)



$P_{externa}$ = 0.0316 bar
(b)



$P_{externa}$ = 1.00 bar
(c)

FIGURA 8.14
Se muestra un conjunto de pistón y cilindro a 298 K conteniendo agua pura (a) a presión mayor que la presión de vapor, (b) a presión igual a la presión de vapor, y (c) para una mezcla de argón y agua a 1 bar.

8.6 La presión de vapor de una sustancia pura depende de la presión aplicada

Consideremos un conjunto pistón y cilindro conteniendo agua a 25°C, como se muestra en la Figura 8.14. La presión de vapor de equilibrio del agua a esta temperatura es $P^* = 3.16 \times 10^3$ Pa o 0.0316 bar. Por tanto, si el pistón sin peso se carga con una masa suficiente para generar una presión de 1 bar, el sistema estará en una región líquida de una sola fase, según la Figura 8.4. Este estado del sistema se muestra en la Figura 8.14a. El tamaño de la masa se reduce de forma que la presión sea exactamente igual a la presión de vapor del agua. El sistema está ligado ahora a la región de dos fases líquido–gas descrita por la curva de coexistencia líquido–gas. Se puede empujar el pistón hacia fuera o hacia dentro mientras se mantenga constante la presión. Esta acción da lugar a un volumen mayor o menor en la fase gas, pero la presión permanecerá constante en 3.16×10^3 Pa en tanto en cuanto la temperatura del sistema permanezca constante. Este estado del sistema se muestra en la Figura 8.14b.

Manteniendo la temperatura constante, se introduce suficiente argón en el cilindro, de modo que la suma de las presiones parciales de argón y H_2O sea 1 bar. Este estado

del sistema se muestra en la Figura 8.14c. ¿Cuál es la presión de vapor del agua en este caso y difiere de la del sistema que se muestra en la Figura 8.14b? La presión de vapor P se usa para denotar la presión parcial del agua en la fase gas y **P** denota la suma de las presiones parciales del argón y del agua.

Para calcular la presión parcial del agua en la mezcla argón–agua, son válidas las siguientes condiciones de equilibrio:

$$\mu_{líquido}(T,\mathbf{P}) = \mu_{gas}(T,P) \tag{8.18}$$

Diferenciando esta expresión con respecto a **P**, obtenemos

$$\left(\frac{\partial \mu_{líquido}(T,\mathbf{P})}{\partial \mathbf{P}}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu_{gas}(T,P)}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial \mathbf{P}}\right)_T \tag{8.19}$$

Como $d\mu = -S_m dT + V_m dP$, $(d\mu/dP)_T = V_m$, y la ecuación previa se transforma en

$$V_m^{líquido} = V_m^{gas}\left(\frac{\partial P}{\partial \mathbf{P}}\right)_T \quad \text{o} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial \mathbf{P}}\right)_T = \frac{V_m^{líquido}}{V_m^{gas}} \tag{8.20}$$

Esta ecuación muestra que la presión de vapor P aumenta si la presión total **P** aumenta. Sin embargo, la velocidad de crecimiento es pequeña, debido a que la ratio $V_m^{líquido}/V_m^{gas} << 1$.Es razonable reemplazar V_m^{gas} por el valor del gas ideal RT/P en la Ecuación (8.20). Esto da lugar a la Ecuación

$$\frac{RT}{P}dP = V_m^{líquido}d\mathbf{P} \quad \text{o} \quad RT\int_{P_0}^{P}\frac{dP'}{P'} = V_m^{líquido}\int_{P_0}^{\mathbf{P}} d\mathbf{P}' \tag{8.21}$$

Integrando la Ecuación (8.21) tenemos

$$RT\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = V_m^{líquido}(\mathbf{P} - P_0) \tag{8.22}$$

Para el caso específico en consideración, P_0 = 0.0316 bar, **P** = 1 bar y $V_m^{líquido}$ = 1.8 × 10^{-5} m^3:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{V_m^{líquido}(\mathbf{P} - P_0)}{RT} = \frac{1.8\times10^{-5}\,\text{m}^3\times(1-0.0316)\times10^5\,\text{Pa}}{8.314\,\text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}\times298\,\text{K}} = 7.04\times10^{-4}$$

$$P = 1.0007\ P_0 \approx 0.0316\ \text{bar}$$

Para una presión externa de 1 bar, el efecto es despreciable. Sin embargo, para **P** = 100 bar, P = 0.0339 bar, aumentando el crecimiento de la presión de vapor en un 7%.

8.7 Tensión superficial

En la discusión sobre la fase líquida, hemos despreciado el efecto de la superficie límite en las propiedades del líquido. En ausencia de un campo gravitatorio, una gota de líquido se supondrá esférica porque en esta geometría hay un número medio máximo de moléculas rodeando a una molécula vecina. Como la interacción entre moléculas de líquido es atractiva, la minimización de la ratio superficie-volumen minimiza la energía. ¿Cuánta energía de la gota depende de su área superficial? Partiendo de la forma esférica del equilibrio, supongamos que la gota se distorsiona aumentando su superficie, mientras mantiene el volumen constante. El trabajo asociado a la creación del área superficial a V y T constantes, es

$$dA = \gamma d\sigma \tag{8.23}$$

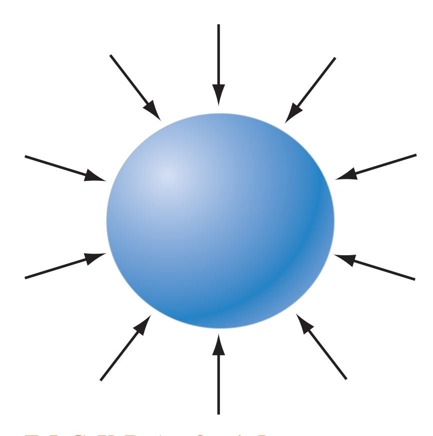


FIGURA 8.15
Las fuerzas que actúan sobre una gota esférica derivan de la tensión superficial.

donde A es la energía de Helmholtz, γ es la tensión superficial y σ es el elemento unidad de área. La tensión superficial tiene unidades de energía/área o J m^{-2}, que es equivalente a N m^{-1} (newtons por metro). Debido a que $dA < 0$ para un proceso espontáneo a V y T constantes, la Ecuación (8.23) predice que un líquido, o una burbuja, o una película de líquido suspendido de una varilla tenderá a minimizar su área superficial.

Consideremos la gota esférica descrita en la Figura 8.15. Debe haber una fuerza actuando sobre la gota en la dirección radial hacia dentro para que el líquido adopte la forma esférica. Se puede generar una expresión para la fuerza como sigue. Si se incrementa el radio de la gota de r a $r + dr$, el área se incrementa en

$$d\sigma = 4\pi(r+dr)^2 - 4\pi r^2 = 4\pi(r^2 + 2rdr + (dr)^2) - 4\pi r^2 \approx 8\pi rdr \qquad (8.24)$$

A partir de la Ecuación (8.23), el trabajo efectuado en la expansión de la gota es $8\pi\gamma rdr$. La fuerza, que es normal a la superficie de la gota, es el trabajo dividido por la distancia, o

$$F = 8\pi\gamma r \qquad (8.25)$$

El efecto neto de esta fuerza es generar una presión diferencial perpendicular a la superficie de la gota. En el equilibrio, hay un balance entre las fuerzas que actúan hacia el interior y hacia el exterior. La fuerza que actúa hacia el interior es la suma de la fuerza ejercida por la presión externa y la fuerza que deriva de la tensión superficial, mientras que la fuerza que actúa hacia el exterior, deriva únicamente de la presión en el líquido:

$$4\pi r^2 P_{exter} + 8\pi\gamma r = 4\pi r^2 P_{inter} \quad \text{o} \quad P_{inter} = P_{exter} + \frac{2\gamma}{r} \qquad (8.26)$$

Nótese que $P_{interna} - P_{externa} \rightarrow 0$ conforme $r \rightarrow \infty$. Por tanto, la presión diferencial existe solamente en una superficie curvada. A partir de la geometría de la Figura 8.15, es aparente que la presión más elevada está siempre en la parte cóncava de la interfase. En la Tabla 8.2 se relacionan los valores de la tensión superficial para varios líquidos.

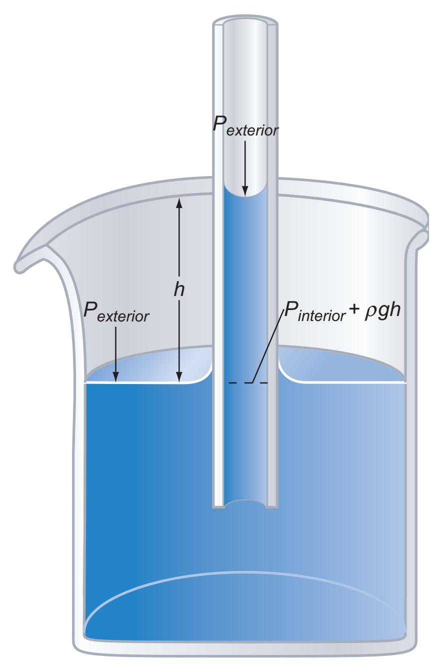
Un efecto de esta presión diferencial es que la presión de vapor de la gota depende de su radio. Si evaluamos la Ecuación (8.26) y usamos la Ecuación (8.22) para calcular la presión de vapor, obtenemos que la presión de vapor de una gota de agua de 10^{-7} m aumenta en un 1%, para una gota de 10^{-8} m lo hace en un 11% y para una gota de 10^{-9} m se incrementa en un 270%. [Para diámetros tan pequeños, la aplicación de la Ecuación (8.26) es cuestionable porque el tamaño de una molécula de agua individual es comparable al diámetro de la gota. Por tanto, es preciso una teoría microscópica para describir las fuerzas en la gota.] Este efecto juega un papel en la formación de las gotas de líquido en un gas condensado tal como la niebla. Las pequeñas gotas se evaporan mucho más rápidamente que las grandes y el vapor se condensa en las gotas grandes, permitiendo que crezcan a expensas de las gotas pequeñas.

TABLA 8.2

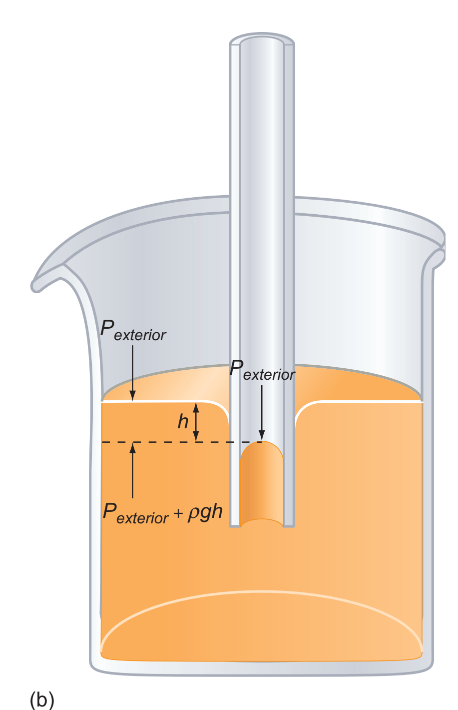
Tensión superficial de líquidos seleccionados a 298 K

Fórmula	Nombre	γ (mN m^{-1})	Fórmula	Nombre	(mN m^{-1})
Br_2	Bromuro	40.95	CS_2	Disulf. de carbono	31.58
H_2O	Agua	71.99	C_2H_5OH	Etanol	21.97
Hg	Mercurio	485.5	C_6H_5N	Piridina	36.56
CCl_4	Tetracloruro de carbono	26.43	C_6H_6	Benceno	28.22
CH_3OH	Metanol	22.07	C_8H_{18}	Octano	21.14

Fuente: Datos de Lide, D. R., Ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed. CRC Press, Boca Ratón, FL, 2002.




(a)



(b)

FIGURA 8.16
(a) Si el líquido moja la pared interior del capilar, se observa un ascenso en el capilar. La combinación Pyrex–agua exhibe este comportamiento. (b) Si el líquido no moja el capilar, se observa un descenso capilar. La combinación Pyrex–mercurio exhibe este comportamiento.

El **ascenso y el descenso capilar** son otras consecuencias de la presión diferencial en una superficie curvada. Supongamos que un capilar de radio r se sumerge parcialmente en un líquido. Cuando el líquido se pone en contacto con la superficie sólida, hay una tendencia natural a minimizar la energía del sistema. Si la tensión superficial del líquido es menor que la del sólido, el líquido mojará la superficie, como se muestra en la Figura 8.16a. Sin embargo, si la tensión superficial del líquido es más elevada que la del sólido, el líquido evitará la superficie, como se muestra en la Figura 8.16b. En cualquier caso, hay un diferencial de presión en el capilar a lo largo de la interfase gas–líquido, debido a que la superficie es curvada. Si suponemos que la interfase líquido–gas es tangente al interior de la pared del capilar en la interfase sólido–líquido, el radio de la curvatura de la interfase es igual al radio del capilar.

La diferencia de presión transversal a la interfase curvada, $2\gamma/r$, se balancea con el peso de la columna en el campo gravitatorio, ρgh. Por tanto, el capilar asciende o desciende en una cantidad dada por

$$h = \frac{2\gamma}{\rho gr} \tag{8.27}$$

En la discusión precedente, se supone que o bien (1) el líquido moja completamente la superficie interior del capilar, en cuyo caso el líquido envuelve las paredes del capilar, pero no llena el centro del mismo, o bien (2) el líquido no moja, en cuyo caso el líquido no envuelve las paredes del capilar, sino que llena el interior. En un modelo más realista, la interacción es intermedia entre estos dos extremos. En este caso, la superficie del líquido se caracteriza mediante un **ángulo de contacto** θ, como se muestra en la Figura 8.17.

Completamente **mojado** corresponde a $\theta = 0°$ y completamente **no mojado** corresponde a $\theta = 180°$. Para casos intermedios,

$$P_{inter} = P_{exter} + \frac{2\gamma}{r\cos\upsilon} \quad \text{y} \quad h = \frac{2\gamma}{\rho gr\cos\upsilon} \tag{8.28}$$

La medida del ángulo de contacto es uno de los principales métodos experimentales para medir la diferencia de la tensión superficial en interfases sólido–líquido.

PROBLEMA EJEMPLO 8.3

El zancudo de agua de seis patas se sostiene sobre la superficie de un estanque con cuatro de sus patas. Cada una de las patas origina que se forme una depresión en la superficie del estanque. Suponga que cada depresión se puede aproximar mediante un hemisferio de radio 1.2×10^{-4} m y que θ es 0° (como se ve en la Figura 8.17). Calcule la fuerza que ejerce cada una de las patas sobre el estanque.

Solución

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r\cos\theta} = \frac{2\times 71.99\times 10^{-3}\ \text{N m}^{-1}}{1.2\times 10^{-4}\ \text{m}\times 1} = 1.20\times 10^{3}\ \text{Pa}$$

$$F = PA = P\times \pi r^2 = 1.20\times 10^{3}\ \text{Pa}\times \pi(1.2\times 10^{-4}\ \text{m})^2 = 5.4\times 10^{-5}\ \text{N}$$

PROBLEMA EJEMPLO 8.4

El agua es transportada hacia arriba en los árboles a través de los canales del tronco llamados xilema. Pese a que el diámetro de los canales del xilema varía de una especia a otra, un valor típico es 2.0×10^{-5} m. ¿Es suficiente la capilaridad para transportar el agua la copa de una secoya que tenga 100 m de altura? Suponga el mojado completo de los canales del xilema.

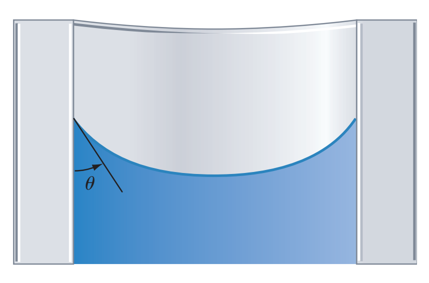


FIGURA 8.17
Para los casos intermedios entre mojado y no mojado, el ángulo de contacto, θ, está en el intervalo $0^\circ < \theta < 180^\circ$.

Solución

A partir de la Ecuación (8.28),

$$h = \frac{2\gamma}{\rho g r \cos\theta} = \frac{2 \times 71.99 \times 10^{-3}\ \mathrm{N\,m^{-1}}}{997\ \mathrm{kg\,m^{-3}} \times 9.81\ \mathrm{m\,s^{-2}} \times 2.0 \times 10^{-5}\ \mathrm{m} \times 1} = 0.74\ \mathrm{m}$$

No, el ascenso capilar no es suficiente para dar cuenta del suministro de agua a la copa de una secoya.

Como muestra el Problema Ejemplo 8.4, el ascenso capilar es insuficiente para rendir cuenta del transporte de agua a las hojas, incluso en las plantas pequeñas. La propiedad del agua que permite el suministro a la copa de una secoya es su elevada **fuerza de tensión**. Imaginémonos tirando de un pistón para crear una presión negativa en un cilindro que contiene solamente agua líquida. ¿Cuánto podemos tirar del agua sin "romper" la columna de agua? La respuesta a esta cuestión depende de cuantas burbujas se nucleen en el líquido. Este fenómeno se denomina cavitación. Si tiene lugar la cavitación, las burbujas aumentan rápidamente conforme el pistón se va desplazando hacia afuera, y la presión de la burbuja viene dada por la Ecuación (8.28), donde $P_{externa}$ es la presión de vapor del agua. La altura de la columna de agua en este caso está limitada a aproximadamente 9.7 m. Sin embargo, la nucleación de las burbujas es un fenómeno cinético iniciado en ciertos sitios de la pared que rodea al agua, y en las condiciones que presentan los tubos del xilema está suprimida. En ausencia de la nucleación de burbujas, los cálculos teóricos predicen que la resistencia a la tensión del agua es suficiente para generar una presión negativa que supera 1000 atm. La presión es negativa debido a que el agua está bajo tensión más que en compresión. Estas estimaciones se han verificado en experimentos sobre el agua que rellena pequeñas roturas de rocas naturales. Sin embargo, la nucleación de burbujas ocurre a presiones mucho más bajas en capilares similares en diámetro a los tubos de xilema. Aún en esos capilares se han observado presiones negativas de más de 50 atm.

¿Cómo explica la elevada fuerza de tensión del agua el transporte de agua a la copa de una secoya? Si cortamos un árbol cerca de la base la savia rezuma en lugar de salir a chorro, mostrando que la presión en los tubos de xilema es $\sim$1 atm en la base del árbol. Imaginemos a la secoya en su infancia como arbolito. El ascenso capilar es suficiente para llenar los tubos de xilema hasta la copa de la planta. Conforme el árbol crece, el agua puede tirar hacia arriba debido a su elevada fuerza de tensión. Al aumentar la altura de los árboles, la presión en la copa llega a ser crecientemente negativa. En tanto la cavitación no tiene lugar, la columna de agua permanece intacta. Conforme el agua se evapora en las hojas, se suministra desde las raices a través del gradiente de presión en los tubos del xilema que proviene del peso de la columna. Si el árbol (y cada tubo de xilema) crece hasta una altura de ~100 m y $P = 1$ atm en la base, la presión en la copa debe ser ~ -9 atm, a partir de $\Delta P = \rho g h$. De nuevo encontramos una presión negativa a causa de que el agua está bajo tensión. Si el agua no tuviera una fuerza de tensión suficientemente alta, se formarían burbujas en los tubos del xilema. Esto provocaría la interrupción del flujo de savia y los árboles altos no existirían.

8.8 Química en fluídos supercríticos

Las reacciones químicas tienen lugar en fase gas o en disolución (reacciones homogéneas) o en la superficie de sólidos (reacciones heterogéneas). Los disolventes con propiedades adecuadas pueden influir tanto en el rendimiento como en la selectividad de las reacciones en disolución. Se ha visto que el uso de fluídos supercríticos como disolventes, incrementa el número de parámetros que los químicos disponen para conseguir que un sistema en reacción cumpla los requisitos impuestos. ¿Por qué los fluidos supercríticos son útiles como disolventes en las reacciones químicas?

Los fluidos supercríticos (SCF; *Supercritical Fluids*) cerca del punto crítico con $T_r \sim 1.0$–1.1 y $P_r \sim 1$–2 tienen una densidad que es una fracción apreciable de la densidad de la

fase líquida. Son únicos al exhibir propiedades ventajosas de los líquidos y de los gases. Como su densidad es baja, la solubilidad de las sustancias sólidas es muy alta, y la difusión de los solutos en el fluido es más alta que en los líquidos normales. Esto es así porque la densidad de los SCF es menor que la de los líquidos normales. Por razones parecidas, la viscosidad de los SCF es más baja que la de los líquidos normales. Como resultado, la transferencia de masa es más rápida y la velocidad de la reacción global puede aumentar. A causa de que los SCF son más parecidos a un gas que a un líquido, la solubilidad de los gases puede ser mucho más elevada en los SCF. Esta propiedad es de particular utilidad al exaltar la reactividad cuando uno de los reactantes es un gas, tal como ocurren las oxidaciones o las hidrogenaciones. Por ejemplo, el hidrógeno, generalmente tiene baja solubilidad en disolventes orgánicos, pero es muy soluble en SCF.

El dióxido de carbono y el agua exhiben las propiedades inusuales de los SCF. Como los valores de las constantes críticas del CO_2 (P_c = 73.74 bar y T_c = 304 K) son fácilmente alcanzables, es posible usar químicamente CO_2 inerte supercríticio para reemplazar los disolventes orgánicos tóxicos en la industria de la limpieza en seco. Pese a que el CO_2 supercrítico es un buen disolvente para moléculas no polares, debe mezclarse con otras sustancias para alcanzar la solubilidad mínima requerida para las sustancias polares. Esto se puede hacer sin aumentar mucho la toxicidad del proceso. Las constantes críticas del H_2O son considerablemente elevadas (P_c = 220.64 bares y T_c = 647 K), de forma que los requerimientos sobre el recipiente que va a contener el fluido son mayores que en el caso del CO_2. Sin embargo, conforme se forma el H_2O supercrítica, se rompen muchos enlaces de hidrógeno presentes en el líquido normal. Como resultado, la constante dieléctrica puede variarse entre el valor normal del líquido de 80 a 5. En la parte inferior de este intervalo, el agua supercrítica actúa como un disolvente no polar y es efectiva para disolver materiales orgánicos. El agua supercrítica tiene un considerable potencial para su uso a elevadas temperaturas en las que los disolventes orgánicos se descomponen. Por ejemplo, se puede usar para destruir sustancias tóxicas mediante oxidación en la descontaminación del agua de pozo. Un reto para uso del agua supercrítica es que es altamente corrosiva, requiriendo materiales adecuados para construir elementos utilizables.

8.9 Cristales líquidos y pantallas LCD

Los cristales líquidos son una excepción al enunciado general (el He superfluido es otro) de que hay tres estados de equilibrio de la materia: sólido, líquido y gas. Nótese que los **vidrios**, que son líquidos de tan alta viscosidad que no pueden alcanzar el equilibrio en una escala de tiempo humana, son un estado de no equilibrio de la materia comúnmente visible. Un ejemplo es SiO_2 en forma de vidrio de ventana. Las propiedades de los **cristales líquidos** son intermedias entre los líquidos y sólidos. Las moléculas que forman los cristales líquidos tienen formas típicas de varillas de unos 2.5 nm de longitud. En la Figura 8.18 se muestran varias de estas moléculas.

FIGURA 8.18
Los cristales líquidos generalmente se obtienen a partir de moléculas orgánicas polares con forma tipo varilla.

¿Cómo difieren los cristales líquidos de los otros estados de la materia? En la Figura 8.19 se muestra esquemáticamente la ordenación de tales moléculas en las fases sólida, líquida y a los cristales líquidos. Mientras que la fase sólida está perfectamente ordenada

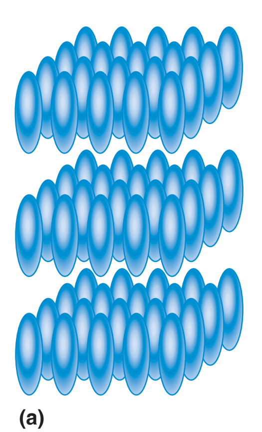
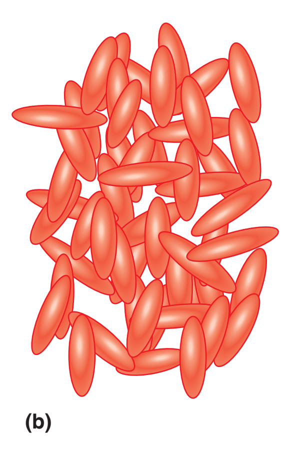
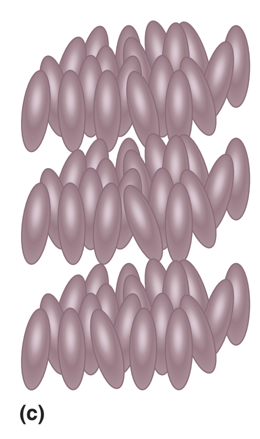

(a)

(b)

(c)

FIGURA 8.19
Fases sólida (a) líquida (b) y cristal líquido (c).

y la fase líquida no tiene orden residual, los cristales líquidos retienen algún orden. La estructura de los cristales líquidos muestra que los ejes de todas las moléculas se desvían muy poco. Una fase con este tipo de ordenación oriental se denomina **fase nemática**.

En la Figura 8.20 se muestra una **fase nemática girada** de particular importancia, porque los cristales líquidos con esta estructura son la base de la industria multibillonaria de pantallas de cristal líquido (LCD) y son también la base de las cintas sensoras que cambian de color con la temperatura. Las fases nemáticas giradas constan de planos paralelos en los que el ángulo de la orientación preferencial crece de una forma bien definida conforme se suceden las capas. Si la luz incide en tal cristal, resulta parcialmente reflejada y parcialmente transmitida a partir de un número de capas. La reflexión es máxima si el ángulo incidente y el espaciado entre capas son tales que se da una interferencia constructiva en la luz reflejada por capas sucesivas. Como esto solamente ocurre en un intervalo estrecho de longitudes de onda, la película aparece coloreada con un color determinado por la longitud de onda. Conforme la temperatura aumenta o disminuye, el espaciado de las capas y, por tanto, el color de la luz reflejada cambia. Por esta razón, el color de la película de cristal líquido cambia con la temperatura.

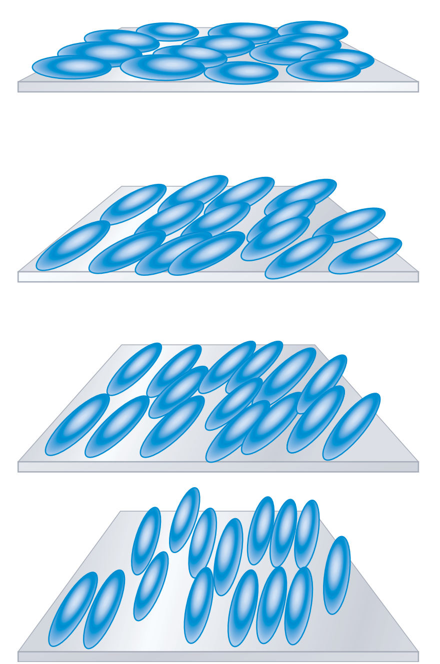


FIGURA 8.20
En la fase nemática girada, la dirección de la orientación preferencial de las moléculas tipo varilla aumenta de una forma bien definida de un plano al siguiente.

La Figura 8.21 ilustra la forma en la que funciona una **pantalla LCD**. Un cristal líquido nemático girado se dispone en forma de sandwich entre dos electrodos conductores transparentes. El espesor de la película es tal que la dirección de la orientación rota un total de 90° a través de la película. La luz ambiente incide sobre un filtro polarizante superior que permite que pase solamente una dirección de polarización. Las moléculas tipo varilla actúan como un guiaondas y giran el plano de polarización conforme la luz pasa a través de la película de cristal líquido. Por tanto, la luz pasa a través del polarizador inferior, que está rotado 90° con respecto al primero.

Si se aplica un campo eléctrico a los electrodos, la rotación de la dirección de orientación de plano a plano ya no se da, porque las moléculas polares se alinean según el campo eléctrico. Por tanto, el plano de polarización de la luz transmitida por el polarizador superior no rota cuando pasa a través de la película. Como resultado, la luz no es capaz de pasar a través del segundo polarizador. Ahora imaginemos que el electrodo inferior es un espejo. En ausencia de campo eléctrico (Figura 8.21a), la pantalla aparecerá brillante, debido a que el plano de polarización de la luz reflejada en el espejo es de nuevo rotado 90° cuando vuelve a pasar a través de la película. Consecuentemente, atraviesa el polarizador superior. Por contra, si se conecta el campo (Figura 8.21b) no se refleja luz y la pantalla aparece oscura. Ahora imaginemos que cada uno de los electrodos tiene la forma mostrada en la Figura 8.21c, y quedará claro por qué se observan numeros obscuros sobre fondo claro en un reloj con pantalla de cristal líquido.

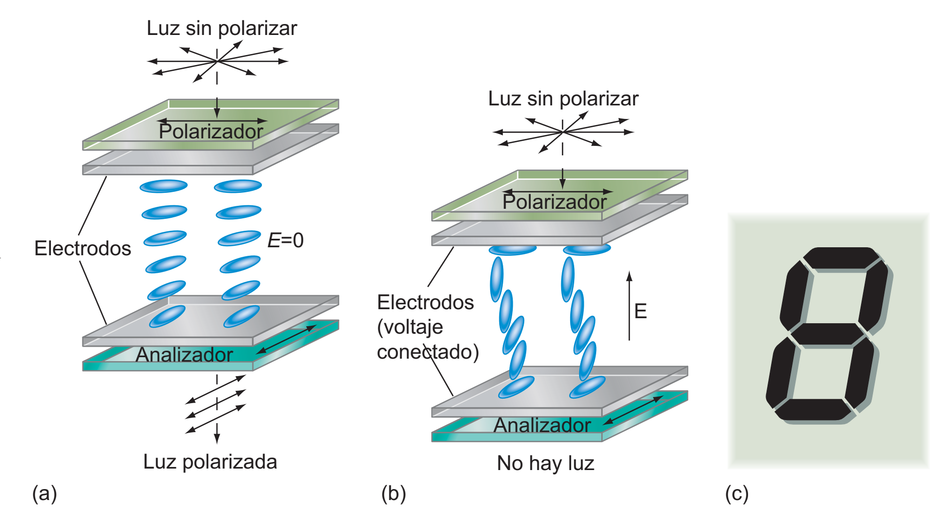


FIGURA 8.21
Una LCD consta de una película nemática girada encerrada entre electrodos conductores transparentes y paralelos. Se montan polarizadores sobre los electrodos cuya dirección está rotada 90 grados uno con respecto al otro. (a) La luz que pasa a través del primer polarizador se transmite por un segundo polarizador debido a que el plano de polarización de la luz resulta rotado por el cristal. (b) La ordenación de la orientación de la fase nemática girada se destruye por la aplicación de un campo eléctrico. No pasa la luz. (c) Disposición de los electrodos en una pantalla LCD alfanumérica.

Vocabulario

ángulo de contacto
ascenso capilar
aumento del punto de ebullición
cristales líquidos
curva de coexistencia
descenso capilar
descenso del punto de congelación
diagrama de fases
diagrama de fases *P–T*
diagrama de fases *P–V*
diagrama de fases *P–V–T*
disminución del punto de congelación
ecuación de Clapeyron
fase
fase nemática
fase nemática girada
fluídos supercríticos
fuerza tensional
mojado
no mojado
pantalla LCD
presión de vapor
punto crítico
punto triple
regla de Trouton
secado por congelación
temperatura de ebullición estándar
temperatura de ebullición normal
temperatura de sublimación
tensión superficial
vidrio

Cuestiones sobre conceptos

C8.1 A una temperatura dada un líquido puede coexistir con su vapor a un valor de la presión. Sin embargo, se puede sentir la presencia de $H_2O(g)$ por encima de la superficie de un lago por la humedad, y es así aunque la presión barométrica aumente o disminuya a temperatura constante. ¿Cómo es esto posible?

C8.2 ¿Por qué es razonable mostrar como segmentos rectos μ frente a T para las tres fases como se hace en la Figura 8.1? Las curvas más realistas podrían tener alguna curvatura. ¿La representación de μ frente a T tiene curvatura hacia arriba o hacia abajo ?

C8.3 Mostrar los caminos $n \rightarrow o \rightarrow p \rightarrow q$ y $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow e \rightarrow f$ del diagrama de fases *P–V–T* de la Figura 8.13 en el diagrama de fases *P–T* de la Figura 8.4.

C8.4 La Figura 8.5 no está dibujada a escala. ¿Cuáles serían las longitudes relativas en el eje q_P de los segmentos líquido + solido, líquido, y líquido + gas para el agua si el dibujo estuviera a escala y el sistema constara de H_2O?

C8.5 ¿Por qué $\Delta H_{sublimación} = \Delta H_{fusión} + \Delta H_{vaporización}$?

C8.6 Un punto triple se refiere a un punto en un diagrama de fases *P–T* para el que las tres fases están en equilibrio. ¿Todos los puntos triples corresponden al equilibrio gas–líquido–sólido?

C8.7 ¿Por qué están muy próximas la temperatura del punto triple y el punto de congelación normal para la mayoría de las sustancias?

C8.8 Conforme aumenta la presión a – 45°C, el hielo I se convierte en hielo II. ¿Cuál de estas fases tiene densidad más baja?

C8.9 ¿Cuál es el origen físico de la diferencia de presión al cruzar una interfase de la curva líquido–gas?

C8.10 ¿Por qué el punto triple de un diagrama *P–T* se convierte en una línea triple en un diagrama *P–V* ?

C8.11 De una explicación a nivel molecular de por qué la tensión superficial del Hg(*l*) no es cero.

Problemas

P8.1 En este problema, calcularemos la diferencia en el potencial químico del hielo y el agua superenfriada, y del vapor y el agua supercalentada todos a 1 atm de presión mostrados esquemáticamente en la Figura 8.1. Para este problema, $S^{\circ}_{H_2O,s} = 48.0$ J mol^{-1} K^{-1}, $S^{\circ}_{H_2O,l} = 70.0$ J mol^{-1} K^{-1}, y $S^{\circ}_{H_2O,g} = 188.8$ J mol^{-1} K^{-1}.

a. ¿En cuánto excede el potencial químico del agua al del hielo a 25.00°C?

b. ¿En cuánto excede el potencial químico del agua al del vapor a 105.00°C?

P8.2 El diagrama de fases de NH_3 se puede caracterizar por la siguiente información. Las temperaturas de fusión y ebullición normales son 195.2 y 239.82 K, respectivamente y la presión y temperatura del punto triple son 6077 Pa y 195.41 K. Los parámetros del punto crítico son 112.8 × 10^5 Pa y 405.5 K. Haga un esbozo del diagrama de fases *P–T* (no necesariamente a escala) para el NH_3. Sitúe un punto en el diagrama de fases para las siguientes condiciones. Establezca cuántas y qué fases están presentes.

a. 195.41 K, 1050 Pa
b. 195.41 K, 6077 Pa
c. 237.51 K, 101325 Pa
d. 420 K, 130 × 10^5 Pa
e. 190 K, 6077 Pa

P8.3 ¿En qué intervalo se sitúan los valores de *P* y *T* si se conoce la siguiente información sobre el CO_2? Use la Figura 8.10 para responder la cuestión.

a. Conforme la temperatura aumenta, el sólido primeramente se convierte en líquido y posteriormente pasa al estado gaseoso.
b. Conforme aumenta la presión sobre un cilindro conteniendo CO_2 puro desde 65 a 80 atm, no se observa interfase entre las fases líquida y gas.
c. Las fases sólida, líquida y gas coexisten en el equilibrio.
d. Un aumento de presión desde 10 hasta 50 atm convierte el líquido en sólido.
e. Un aumento de temperatura desde −80° a 20°C convierte un sólido en gas sin fase líquida intermedia.

P8.4 ¿En qué intervalo se sitúan los valores de *P* y/o *T* si se conoce la siguiente información sobre el azufre? Use la Figura 8.9 para responder a este problema.

a. Sólo se observa la fase sólida monoclínica para $P = 1$ atm.
b. Cuando la presión del vapor aumenta, se forma la fase líquida.
c. Las fases sólida, líquida y gas coexisten en equilibrio.
d. Conforme la temperatura aumenta, la fase sólida rómbica se convierte en líquido directamente.
e. Conforme la temperatura aumenta a 1 atm, la fase sólida monoclínica se convierte en líquido directamente.

P8.5 La presión de vapor del SO_2 líquido es 2232 Pa a 201 K y $\Delta H_{vaporización} = 24.94$ kJ mol^{-1}. Calcule los puntos de ebullición normal y estándar. ¿Están en acuerdo los resultados para el punto de ebullición normal con los de la Tabla 8.1? Si no, sugiera una posible causa.

P8.6 Para el agua, $\Delta H_{vaporización}$ es 40.65 kJ mol^{-1} y el punto de ebullición normal es 373.15 K. Calcule el punto de ebullición para el agua en la cumbre de una montaña de 5500 m de altura, donde la presión barométrica normal es 380 Torr.

P8.7 Use los valores para ΔG_f(etanol, *l*) y ΔG_f (etanol, *g*) del Apéndice B para calcule la presión de vapor del etanol a 298.15 K.

P8.8 Use las presiones de vapor de ClF_3 dadas en la siguiente tabla, para calcular la entalpía de vaporización usando un método gráfico o un programa de ajuste de mínimos cuadrados.

T (°C)	*P* (Torr)	*T* (°C)	*P* (Torr)
–246.97	29.06	–233.14	74.31
–41.51	42.81	–30.75	86.43
–35.59	63.59	–27.17	107.66

P8.9 Use las siguientes presiones de vapor del 1-buteno para calcular la entalpía de vaporización usando un método gráfico o un programa de ajuste por mínimos cuadrados.

T (K)	*P* (atm)
273.15	1.268
275.21	1.367
277.60	1.490
280.11	1.628
283.15	1.810

P8.10 Use las presiones de vapor del Cl_2 dadas en la siguiente tabla para calcular la entalpía de vaporización usando un método gráfico o un programa de ajuste por mínimos cuadrados.

T (K)	*P* (atm)	*T* (K)	*P* (atm)
227.6	0.585	283.15	4.934
238.7	0.982	294.3	6.807
249.8	1.566	305.4	9.173
260.9	2.388	316.5	12.105
272.0	3.483	327.6	15.676

P8.11 Use las presiones de vapor del n-butano dadas en la siguiente tabla para calcular la entalpía de vaporización usando un método gráfico o un programa de ajuste por mínimos cuadrados.

T (K)	*P* (Torr)	*T* (K)	*P* (Torr)
187.45	5.00	220.35	60.00
195.35	10.00	228.95	100.00
204.25	20.00	241.95	200.0
214.05	40.00	256.85	400.0

P8.12 Use las presiones de vapor del hielo dadas en la siguiente tabla para calcular la entalpía de vaporización usando un método gráfico o un programa de ajuste por mínimos cuadrados..

T (°C)	*P*(Torr)
−28.00	0.3510
−29.00	0.3169
−30.00	0.2859
−31.00	0.2575
−32.00	0.2318

P8.13 El tetracloruro de carbono funde a 250 K. La presión de vapor del líquido es 10539 Pa a 290 K y 74518 Pa a 340 K. La presión de vapor del sólido es 270 Pa a 232 K y 1092 Pa a 250 K.

a. Calcule $\Delta H_{vaporización}$ y $\Delta H_{sublimación}$.
b. Calcule $\Delta H_{fusión}$.
c. Calcule el punto de ebullición normal y $\Delta S_{vaporización}$ en el punto de ebullición.
d. Calcule la presión y temperatura del punto triple.

P8.14 Se ha sugerido que la fusión superficial del hielo facilita el que la velocidad de un patinador alcance un pico de rendimiento. Lleve a cabo los siguientes cálculos para comprobar esta hipótesis. A 1 atm de presión, el hielo funde a 273.15 K, $\Delta H_{fusión} = 6010$ J mol^{-1}, la densidad del hielo es 920 kg m^{-3} y la densidad del agua líquida es 997 kg m^{-3}.

a. ¿Que presión se requiere para bajar la temperatura de fusión 5.0°C?
b. Supongamos que la anchura del patín en contacto con el hielo se ha reducido afilaándolo a 25×10^{-3} cm, y que la dimensión del área de contacto es 15 cm. Si un patinador de masa 85 kg se balancea sobre un patín, ¿qué presión ejerce en la interfase del patín y el hielo?
c. ¿Cuál es el punto de fusión del hielo bajo esta presión?
d. Si la temperatura del hielo es – 5.0°C, ¿es de esperar que ocurra la fusión del hielo en la interfase hielo–patín?

P8.15 El iodo sólido, $I_2(s)$, a 25°C tiene una entalpía de sublimación de 56.30 kJ mol^{-1}. La $C_{P,m}$ de las fases vapor y sólida a esa temperatura son 36.9 y 54.4 J K^{-1} mol^{-1}, respectivamente. La presión de sublimación a 25°C es 0.30844 Torr. Calcule la presión de sublimación del sólido en el punto de fusión (113.6°C) suponiendo:

a. que la entalpía de sublimación y las capacidades caloríficas no cambian con la temperatura.

b. que la entalpía de sublimación a la temperatura T se puede calcular a partir de la ecuación $\Delta H^\circ_{sublimación}(T) = \Delta H^\circ_{sublimación}(T_0) + \Delta C_P(T - T_0)$

P8.16 El disulfuro de carbono, $CS_2(l)$, a 25°C tiene una presión de vapor de 0.4741 bar y una entalpía de vaporización de 27.66 kJ mol^{-1}. La $C_{P,m}$ del vapor y las fases líquidas a esa temperatura son 45.4 y 75.7 J K^{-1} mol^{-1}, respectivamente. Calcular la presión de vapor del $CS_2(l)$ a 100.0°C suponiendo

a. que la entalpía de sublimación es constante.

b. que la entalpía de sublimación a la temperatura T se puede calcular a partir de la ecuación $\Delta H^\circ_{sublimación}(T) = \Delta H^\circ_{sublimación}(T_0) + \Delta C_P(T - T_0)$

P8.17 Considere la transición entre dos formas sólidas del estaño sólido, $Sn(s, gris) \rightleftarrows Sn(s, blanco)$. Las dos fases están en equilibrio a 1 bar y 18°C. Las densidades para el estaño gris y blanco son, respectivamente, 5750 y 7280 kg m^{-3},y $\Delta S_{transición}$ = 8.8 J K^{-1} mol^{-1}. Calcule la temperatura a la que las dos fases están en equilibrio a 200 bar.

P8.18 Tenemos una muestra de tejido que nos gustaría preservar secándolo por congelación. Para asegurar la integridad de la muestra, la temperatura no debe exceder los –10.5°C. La presión de vapor del hielo a 273.16 K es 611 Pa; $\Delta H^\circ_{fusión} = 6.01$ kJ mol^{-1} y $\Delta H^\circ_{vaporización} = 40.65$ kJ mol^{-1}. ¿Cuál es la máxima presión a la que se puede llevar a cabo el secado por congelación?

P8.19 La presión de vapor del metanol (l) viene dada por

$$\ln\left(\frac{P}{\text{Pa}}\right) = 23.593 - \frac{3.6791 \times 10^3}{\frac{T}{\text{K}} - 31.317}$$

a. Calcule la temperatura de ebullición estándar.

b. Calcule $\Delta H_{vaporización}$ a 298 K y a la temperatura de ebullición estándar.

P8.20 La presión de vapor de un líquido se puede escribir en la forma empírica conocida como ecuación de Antoine donde $A(1)$, $A(2)$ y $A(3)$ son constantes determinadas a partir de medidas:

$$\ln\frac{P(T)}{\text{Pa}} = A(1) - \frac{A(2)}{\frac{T}{\text{K}} + A(3)}$$

Partiendo de esta ecuación, deduzca una ecuación que de $\Delta H_{vaporización}$ en función de la temperatura.

P8.21 La presión de vapor de un sólido desconocido viene dada, aproximadamente, por $\ln(P/\text{Torr}) = 22.413 - 2035(\text{K}/T)$ y la presión de vapor de la fase líquida de la misma substancia, aproximadamente viene dada, por $\ln(P/\text{Torr}) = 18.352 - 1736(\text{K}/T)$

a. Calcule $\Delta H_{vaporización}$ y $\Delta H_{sublimación}$.

b. Calcule $\Delta H_{fusión}$.

c. Calcule la temperatura y la presión del punto triple.

P8.22 Las densidades de un sólido y líquido de peso molecular 122.5 a su temperatura de fusión normal de 427.15 K son 1075 y 1012 kg m^{-3}, respectivamentey. Si la presión aumenta a 120 bares, la temperatura de fusión se incrementa a 429.35 K. Calcule $\Delta H^\circ_{fusión}$ y $\Delta S^\circ_{fusión}$ para esta sustancia.

P8.23 En la Ecuación (8.13), $(dP/dT)_{vaporización}$ se calculó suponiendo que $V_m^{gas} >> V_m^{líquido}$. En este problema, comprobaremos la validez de esta aproximación. Para el agua en su punto de ebullición normal 373.13 K, $\Delta H_{vaporización}$ = 40.65 × 10^3 J mol^{-1}, $\rho_{líquido}$ = 958.66 kg m^{-3} y ρ_{gas} = 0.58958 kg m^{-3}. Compare los valores calculados para $(dP/dT)_{vaporización}$ con y sin la aproximación de la Ecuación (8.13). ¿Cuál es el error relativo al hacer esta aproximación?

P8.24 La variación de la presión de vapor de las formas líquida y sólida de una sustancia pura, cerca del punto triple vienen dadas por $\ln(P_{sólido}/\text{Pa}) = -8750(\text{K}/T) + 31.143$ y $\ln(P_{líquido}/\text{Pa}) = -4053(\text{K}/T) + 21.10$. Calcule la temperatura y presión del punto triple.

P8.25 Calcule la presión de vapor del CS_2 a 298 K si se añade He a la fase gasa una presión parcial de 200 bar. La presión de vapor del CS_2 viene dada por la ecuación empírica

$$\ln\frac{P(T)}{\text{Pa}} = 20.801 - \frac{2.6524 \times 10^3}{\frac{T}{\text{K}} - 33.402}$$

La densidad del CS_2 a esta temperatura es 1255.5 kg m^{-3}. ¿En qué factor cambia la presión de vapor?

P8.26 Use las presiones de vapor del PbS dadas en la siguiente tabla para estimar la temperatura y presión del punto triple y también las entalpías de fusión, vaporización y sublimación.

Fase	T (°C)	*P* (Torr)
Sólida	1048	40.0
Sólida	1108	100
Líquida	1221	400
Líquida	1281	760

P8.27 Use las presiones de vapor para el C_2N_2 dadas en la siguiente tabla para estimar la temperatura y presión del punto triple y también las entalpías de fusión, vaporización y sublimación.

Fase	*T* (°C)	*P* (Torr)
Sólido	−62.7	40.0
Sólido	−51.8	100
Líquido	−33.0	400
Líquido	−21.0	760

P8.28 Una aproximación razonable a la presión de vapor del kriptón viene dada por $\log_{10}(P/\text{Torr}) = b - 0.05223(a/T)$

Para el kriptón sólido, a = 10065 y b = 7.1770. Para kriptón líquido, a = 9377.0 y b = 6.92387. Use estas fórmulas para estimar la temperatura y presión del punto triple y también las entalpías de vaporización, fusión y sublimación del kriptón.

P8.29 El punto de fusión normal de H_2O es 273.15 K, y $\Delta H_{fusión}$ = 6010 J mol^{-1}. Calcule la disminución del punto de congelación normal a 100 y 500 bares suponiendo que la densidad de las fases líquida y sólida permanecen constantes en 997 y 917 kg m^{-3}, respectivamente.

P8.30 Los autoclaves que se usan para esterilizar las herramientas quirúrgicas requieren una temperatura de 120°C para matar las bacterias. Si se usa agua para este propósito, ¿a qué presión debe operar el autoclave? El punto de ebullición normal del agua es 373.15 K, y en el punto de ebullición normal, $\Delta H^\circ_{vaporización} = 40.656 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$.

P8.31 La presión de vapor del $H_2O(l)$ es 23.766 Torr a 298.15 K. Use este valor para calcular ΔG°_f (H_2O, g) – ΔG°_f (H_2O, l). Compare el resultado con el de la Tabla 4.1.

P8.32 Calcule la diferencia de presión normal en la interfase líquido–aire para una gota de agua de radio 150 nm.

P8.33 Calcule el factor de aumento de la presión de vapor de una gota de metanol de radio 1.00×10^{-4} m a 45.0°C en equilibrio con su vapor con respecto a una gota muy grande. Use los valores de la densidad tabulados y la tensión superficial a 298 K incluidos en el Apéndice B. (Pista: es necesario calcular la presión de vapor del metanol a esta temperatura.)

P8.34 Calcule la presión de vapor de las gotas de agua de radio 1.25×10^{-8} m a 360 K en equilibrio con vapor de agua. Use el valor tabulado de la densidad y de la tensión superficial a 298 K incluidos en el Apéndice. (Pista: es necesario calcular la presión de vapor del agua a esta temperatura.)

P8.35 En la Sección 8.7, se establece que la altura máxima de una columna de agua en la que no ocurre cavitación, es ~9.7 m. Demuestre que este es el caso a 298 K.

CAPÍTULO 9

Disoluciones ideales y reales

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

En una disolución ideal de A y B, las interacciones A–B son idénticas a las interacciones A–A y B–B. En este caso, el equilibrio entre la concentración de la disolución y la presión parcial de la fase gas está descrito por la ley de Raoult para cada componente. En una disolución ideal, el vapor sobre la disolución está enriquecido en el componente más volátil, permitiendo una separación de sus componentes mediante la destilación fraccionada. Los solutos no volátiles dan lugar a un decrecimiento de la presión de vapor en contacto con una disolución. Tales disoluciones exhiben una disminución del punto de congelación y una elevación del punto de ebullición. En una disolución ideal estas propiedades dependen solamente de la concentración y no de la densidad de los solutos no volátiles. Las disoluciones reales se describen mediante una modificación del modelo de disolución diluida ideal. En una disolución diluida ideal, el disolvente obedece la ley de Raoult, y el soluto obedece la ley de Henry. Este modelo es de aplicabilidad limitada. Para cuantificar las desviaciones del modelo de disolución diluida ideal, introducimos el concepto de *actividad*. La actividad de un componente de la disolución está definida con respecto al estado estándar. El conocimiento de las actividades de los diferentes componentes de una mezcla reactiva es esencial en el modelado del equilibrio químico. La constante de equilibrio termodinámico para las disoluciones reales se calcula expresando el cociente de reacción, Q, en términos de las actividades en lugar de las concentraciones. ■

9.1 Definición de disolución ideal

En un gas ideal, los átomos o moléculas no interactúan entre sí. Claramente, no se trata de un buen modelo para un líquido, porque sin interacciones atractivas, un gas no condensa. La interacción atractiva en los líquidos varía enormemente, como muestra la gran variación de los puntos de ebulición de los elementos, por ejemplo, el punto de ebullición normal del helio es 4.2 K, mientras que es de 5400 K para el hafnio.

Al desarrollar un modelo para las disoluciones, se debe tener en cuenta la fase vapor que está en equilibrio con la disolución. Consideremos el benceno líquido puro en un recipiente situado en una habitación cerrada. Como el líquido está en equilibrio con su fase vapor por encima de él, hay una presión parcial no nula del benceno del aire que rodea el recipiente. Esta presión se denomina presión de vapor del benceno a la temperatura del líquido. ¿Qué ocurre cuando se añade tolueno al recipiente? La presión parcial del

benceno se reduce, y la fase vapor ahora contiene tanto tolueno como benceno. Para esta mezcla particular, la presión parcial de cada componente (i) por encima del líquido, viene dada por

$$P_i = x_i P_i^* \quad i = 1,2 \tag{9.1}$$

donde x_i es la fracción molar de ese componente en el líquido. Esta ecuación establece que la presión parcial de cada uno de los dos componentes es directamente proporcional a la presión de vapor de la correspondiente sustancia pura, P_i^*, y que la constante de proporcionalidad es x_i. La Ecuación (9.1) se conoce como **ley de Raoult** y establece la definición de **disolución ideal**. La ley de Raoult vale para todas las sustancias en una disolución ideal en el intervalo $0 \le x_i \le 1$. En disoluciones binarias, denominamos al componente que tiene mayor valor de x_i, **disolvente** y al componente que tiene menor valor de x_i, **soluto**.

Pocas disoluciones satisfacen la ley de Raoult. Sin embargo, es útil estudiar la termodinámica de las disoluciones ideales e introducir después las desviaciones del comportamiento ideal. ¿Por qué las disoluciones binarias constituidas por moléculas A y B no obedecen la ley de Raoult en todo el rango de concentraciones? La Ecuación (9.1) sólo se cumple cuando las interacciones A–A, B–B y A–B tienen la misma fortaleza. Una mezcla de benceno y tolueno satisface este criterio, debido a que las dos moléculas son muy similares en tamaño, forma y propiedades químicas. Sin embargo, no la satisface cualquier molécula arbitraria. La ley de Raoult es un ejemplo de una ley limitante, el disolvente en una disolución real obedece la ley de Raoult conforme la disolución se hace muy diluida.

La ley de Raoult se deduce en el Problema Ejemplo 9.1 y se puede racionalizar usando el modelo descrito en la Figura 9.1. En la disolución, las moléculas de soluto están distribuidas en el disolvente. La disolución está en equilibrio con la fase gas y la composición de la fase gas está determinada por el balance dinámico entre la evaporación desde la disolución y la condensación desde la fase gas, como se indica con una molécula de disolvente y otra de soluto en la Figura 9.1.

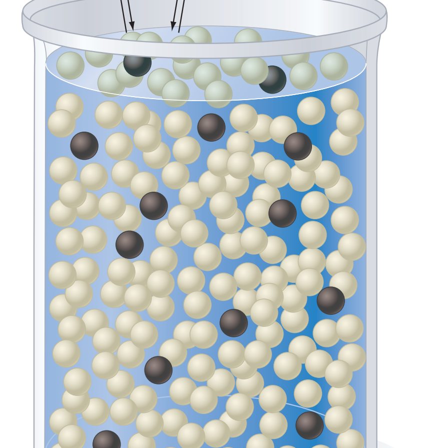


FIGURA 9.1
Modelo esquemático de una disolución. Las esferas blancas y negras representan al disolvente y al soluto, respectivamente.

PROBLEMA EJEMPLO 9.1

Suponga que las velocidades de evaporación, R_{evap}, y condensación, R_{cond}, del disolvente desde la superficie de un disolvente líquido puro vienen dados por las expresiones

$$R_{evap} = Ak_{evap}$$
$$R_{cond} = Ak_{cond} P^*_{disolv}$$

donde A es el área de la superficie del líquido y k_{evap} y k_{cond} son las constantes de velocidad para la evaporación y condensación, respectivamente. Deduzca una relación entre la presión de vapor del disolvente en la superficie de una disolución y del disolvente puro.

Solución

Para un disolvente puro, la presión de vapor de equilibrio se encuentra haciendo iguales las velocidades de evaporación y condensación:

$$R_{evap} = R_{cond}$$
$$Ak_{evap} = Ak_{cond}\, P^*_{disolv}$$
$$P^*_{disolv} = \frac{k_{evap}}{k_{cond}}$$

A continuación, consideremos la disolución ideal.En este caso, la velocidad de evaporación se reduce en el factor x_{disol}.

$$R_{evap} = A\, k_{evap} x_{disolv}$$
$$R_{cond} = A\, k_{cond} P_{disolv}$$

y en el equilibrio

$$R_{evap} = R_{cond}$$
$$Ak_{evap}x_{disolv} = Ak_{cond}P_{disolv}$$
$$P_{disolv} = \frac{k_{evap}}{k_{cond}}x_{disolv} = P^*_{disolv}\,x_{disolv}$$

La relación deducida es la ley de Raoult.

9.2 El potencial químico de un componente en las fases gas y disolución

Si las fases líquida y gas están en equilibrio, la siguiente ecuación es válida para cada componente de la disolución, donde μ_i es el potencial químico de la especie i:

$$\mu_i^{disolución} = \mu_i^{vapor} \tag{9.2}$$

Recordemos de la Sección 6.3 que el potencial químico de una sustancia en fase gas está relacionado con su presión parcial, P_i, por

$$\mu_i^{vapor} = \mu_i^\circ + RT\ln\frac{P_i}{P^\circ} \tag{9.3}$$

donde μ_i° es el potencial químico del componente puro i en la fase gas a la presión del estado estándar $P^\circ = 1$ bar. Como en el equilibrio $\mu_i^{disolución} = \mu_i^{vapor}$, la Ecuación (9.3) se puede escribir en la forma

$$\mu_i^{disolución} = \mu_i^\circ + RT\ln\frac{P_i}{P^\circ} \tag{9.4}$$

Para un líquido puro i en equilibrio con su vapor, $\mu_i^*(\text{líquido}) = \mu_i^*(\text{vapor}) = \mu_i^*$. Por tanto, el potencial químico de un líquido puro viene dado por

$$\mu_i^* = \mu_i^\circ + RT\ln\frac{P_i^*}{P^\circ} \tag{9.5}$$

Sustrayendo la Ecuación (9.5) de la Ecuación (9.4) obtenemos

$$\mu_i^{disolución} = \mu_i^* + RT\ln\frac{P_i}{P_i^*} \tag{9.6}$$

Para una disolución ideal, $P_i = x_iP_i^*$. Combinando las Ecuaciones (9.6) y (9.1), se obtiene la ecuación central que describe las disoluciones ideales:

$$\mu_i^{disolución} = \mu_i^* + RT\ln x_i \tag{9.7}$$

Esta ecuación relaciona el potencial químico de un componente de una disolución ideal con el potencial químico de la forma líquida pura del componente i y la fracción molar de ese componente en la disolución. Esta ecuación es útil para describir la termodinámica de las disoluciones en las que todos los componentes son volátiles y miscibles en todas proporciones.

Teniendo en mente que $\mu_i = G_{i,m}$, la forma de la Ecuación (9.7) es idéntica a la energía de Gibbs deducida para una mezcla de gases en la Sección 6.5. Por tanto, se pue-

den deducir relaciones para la termodinámica de mezclas que forman las disoluciones ideales que son idénticas a las desarrolladas en la Sección 6.6. La repetimos aquí como Ecuación (9.8). Nótese en particular que ΔH_{mezcla} y ΔV_{mezcla} son cero para una disolución ideal:

$$\Delta G_{mezcla} = nRT\sum_i x_i \ln x_i \tag{9.8}$$

$$\Delta S_{mezcla} = -\left(\frac{\partial \Delta G_{mezcla}}{\partial T}\right)_P = -nR\sum_i x_i \ln x_i$$

$$\Delta V_{mezcla} = \left(\frac{\partial \Delta G_{mezcla}}{\partial P}\right)_{T,n_1,n_2} = 0 \quad \text{y}$$

$$\Delta H_{mezcla} = \Delta G_{mezcla} + T\Delta S_{mezcla} = nRT\sum_i x_i \ln x_i - T\left(nR\sum_i x_i \ln x_i\right) = 0$$

PROBLEMA EJEMPLO 9.2

Se forma una disolución ideal a partir de 5.00 moles de benceno y 3.25 moles de tolueno. Calcule ΔG_{mezcla} y ΔS_{mezcla} a 298 K y 1 bar de presión. ¿La mezcla es un proceso espontáneo?

Solución

Las fracciones molares de los componentes de la disolución son $x_{benceno} = 0.606$ y $x_{tolueno} = 0.394$.

$$\Delta G_{mezcla} = nRT\sum_i x_i \ln x_i$$

$$= 8.25 \text{ moles} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298\text{K} \times (0.606 \ln 0.606 + 0.394 \ln 0.394)$$

$$= -13.7 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\Delta S_{mezcla} = -nR\sum_i x_i \ln x_i$$

$$= -8.25 \text{ moles} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (0.606 \ln 0.606 + 0.394 \ln 0.394)$$

$$= 46.0 \text{ J K}^{-1}$$

La mezcla es espontánea porque $\Delta G_{mezcla} < 0$. Si dos líquidos son miscibles, es siempre cierto que $\Delta G_{mezcla} < 0$.

9.3 Aplicación del modelo de disolución ideal a las disoluciones binarias

Pese a que el modelo de disolución ideal se puede aplicar a cualquier número de componentes, el objetivo de este Capítulo es simplificar las matemáticas que se usan en las disoluciones binarias, que son las que solamente tienen dos componentes. Debido a que la ley de Raoult es válida para ambos componentes de la mezcla, $P_1 = x_1 P_1^*$ y $P_2 = x_2 P_2^* = (1 - x_1)P_2^*$. La presión total en la fase gas varía linealmente con la fracción molar de cada uno de sus componentes en el líquido:

$$P_{total} = P_1 + P_2 = x_1 P_1^* + (1 - x_1)P_2^* = P_2^* + (P_1^* - P_2^*)x_1 \tag{9.9}$$

En la Figura 9.2 se muestran las presiones parciales individuales, así como P_{total} para una disolución benceno–dicloro metano (CH_2Cl_2). Se ven pequeñas desviaciones de la ley de Raoult. Tales desviaciones son habituales, porque pocas disoluciones obedecen exactamente la ley de Raoult. Las disoluciones no ideales, que exhiben generalmente grandes desviaciones, se discuten en la Sección 9.9.

La unidad de concentración que se usa en la Ecuación (9.9) es la fracción molar de cada componente en la fase líquida. La fracción molar de cada componente en la fase

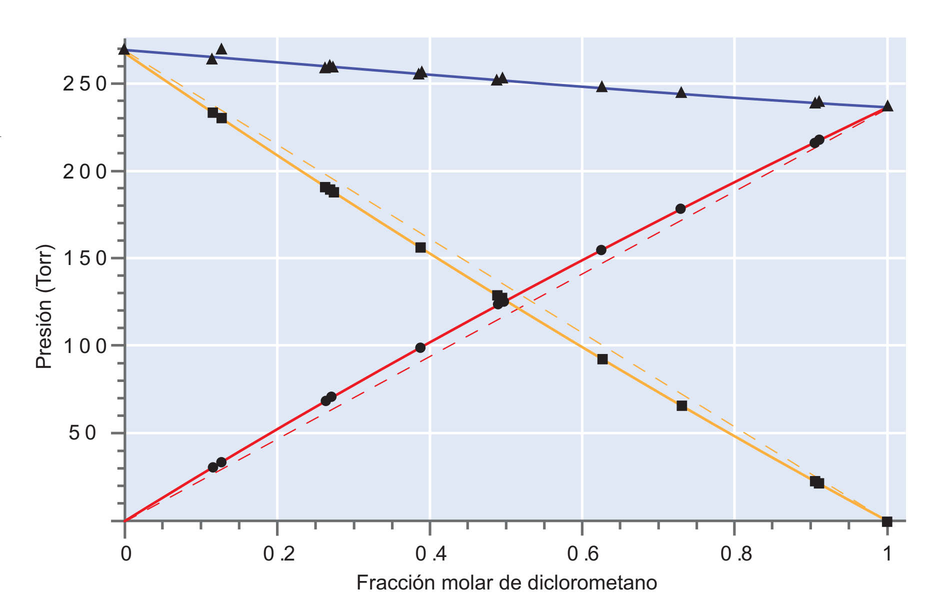


FIGURA 9.2
Presión de vapor del benceno (amarillo), diclorometano (rojo) y la presión de vapor total (azul) en la superficie de la disolución en función de $x_{diclorometano}$. Los símbolos son datos de los puntos tomados de [J. v. Zawidski, *Zeitschrift für Physikalische Chemie,* 35 (1900) 129]. La líneas continuas son ajustes polinómicos de los datos. Las líneas de trazos se calculan usando la ley de Raoult.

gas se puede también calcular. Usando los símbolos y_1 e y_2 para denotar las fracciones molares de la fase gas y la definición de presión parcial, podemos escribir

$$y_1 = \frac{P_1}{P_{total}} = \frac{x_1 P_1^*}{P_2^* + (P_1^* - P_2^*)x_1} \tag{9.10}$$

Para obtener la presión de la fase vapor en función sólo de y_1, primeramente resolvemos la Ecuación (9.10) para x_1:

$$x_1 = \frac{y_1 P_2^*}{P_1^* + (P_2^* - P_1^*)y_1} \tag{9.11}$$

y obtenemos P_{total} a partir de $P_{total} = P_2^* + (P_1^* - P_2^*)x_1$

$$P_{total} = \frac{P_1^* P_2^*}{P_1^* + (P_2^* - P_1^*)y_1} \tag{9.12}$$

La Ecuación (9.12) se puede reagrupar para dar una ecuación para y_1 en términos de las presiones de vapor de los componentes puros y de la presión total:

$$y_1 = \frac{P_1^* P_{total} - P_1^* P_2^*}{P_{total}(P_1^* - P_2^*)} \tag{9.13}$$

La variación de la presión total con x_1 e y_1 no es la misma, como se ve en la Figura 9.3. En la Figura 9.3a, el sistema consta de una sola fase líquida para presiones por encima de la curva y de una mezcla líquido–vapor de dos fases para los puntos $P\!-\!x_1$ ligados a la curva. Solamente los puntos situados por encima de la curva son significativos, porque los puntos situados por debajo de la curva no corresponden a estados de equilibrio en los que esté presente el líquido. Si el sistema estuviera situado en un estado inestable, se evaporaría líquido para subir la presión hasta el valor de la curva de coexistencia líquido–vapor. Si no hay suficiente líquido para subir la presión hasta la curva, todos los líquidos se evaporan y x_1 no es una variable significativa. En la Figura 9.3b, el sistema consta de una fase vapor única para presiones por debajo de la curva y una mezcla líquido–vapor de dos fases para los puntos $P\!-\!y_1$ situados en la curva. Por la razón discutida anteriormente, los puntos situados por encima de la curva no corresponden a estados de equilibrio. El vapor en exceso condensará a la forma líquida.

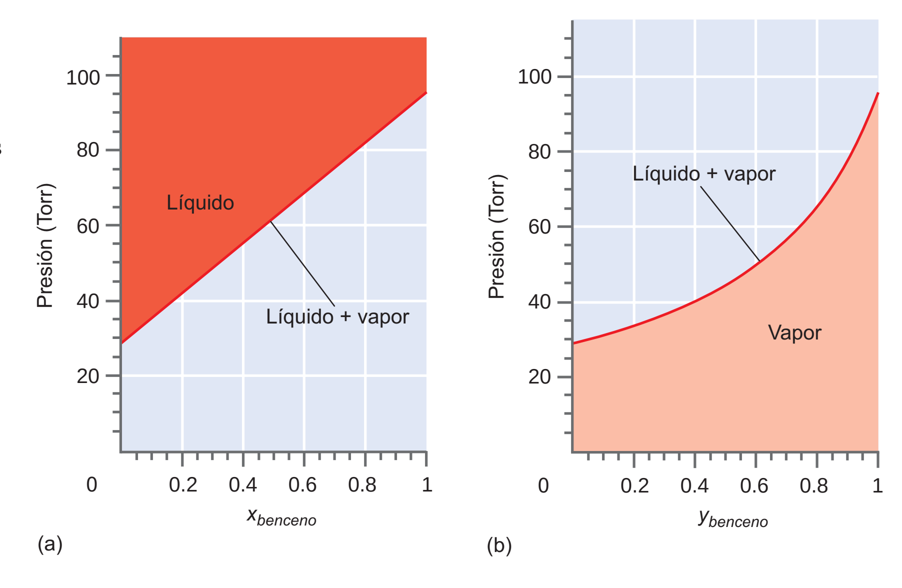


FIGURA 9.3
Presión total en la superficie de una disolución ideal de benceno – tolueno para diferentes valores de (a) la fracción molar de benceno en la disolución y (b) la fracción molar de benceno en el vapor. Los puntos sobre las curvas corresponden a la coexistencia vapor–líquido. Solamente las curvas y las áreas coloreadas tienen significado físico, como se explica en el texto.

Nótese que la presión se representa en función de diferentes variables en las dos partes de la Figura 9.3. Para comparar la composición de las fases gas y líquida a una presión total dada, ambas se representan en función de la llamada **composición media** del benceno, $Z_{benceno}$, en el sistema total de la Figura 9.4. La composición media Z se define mediante

$$Z_{benceno} = \frac{n_{benceno}^{líquido} + n_{benceno}^{vapor}}{n_{tolueno}^{líquido} + n_{tolueno}^{vapor} + n_{benceno}^{líquido} + n_{benceno}^{vapor}} = \frac{n_{benceno}}{n_{total}}$$

En la región marcada “Líquido” en la Figura 9.4, el sistema consta enteramente de una fase líquida, y $Z_{benceno} = x_{benceno}$. En la región marcada “Vapor,” el sistema consta enteramente de una fase gaseosa y $Z_{benceno} = y_{benceno}$. El área que separa las regiones de fase única líquida y vapor corresponde a la región de coexistencia de dos fases líquido–vapor.

Para demostrar la utilidad del **diagrama (*P–Z*) de composición media – presión,** consideremos un proceso a temperatura constante en el que la presión del sistema decrece desde el valor correspondiente al punto *a* de la Figura 9.4. Como $P > P_{total}$, el sistema está inicialmente en la fase líquida. Conforme la presión decrece a composición constante, el sistema permanece enteramente en la fase líquida hasta que la línea de com-

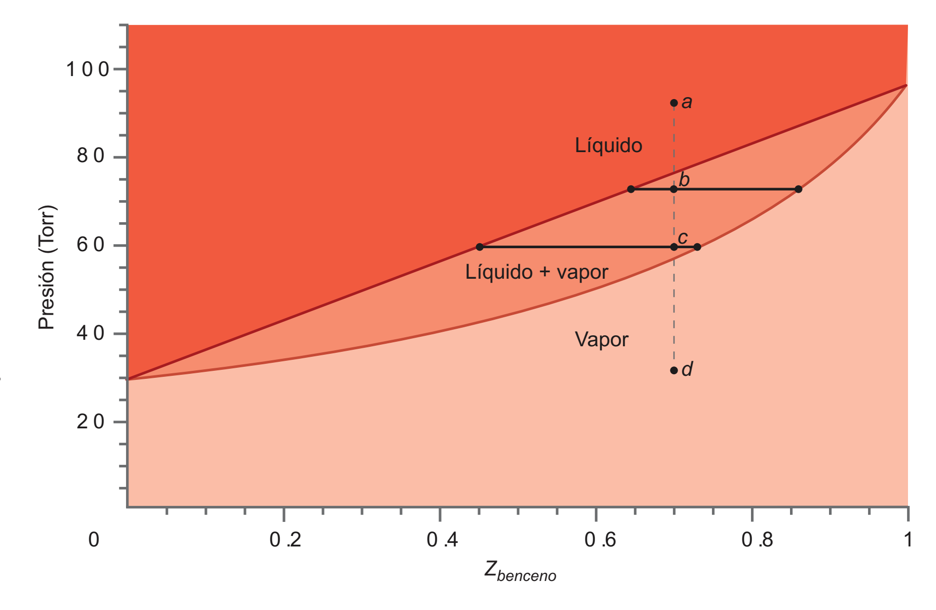


FIGURA 9.4
Diagrama de fases *P–Z* para una disolución ideal de benceno–tolueno. La curva superior muestra la presión de vapor en función de $x_{benceno}$. La curva inferior muestra la presión de vapor en función de $y_{benceno}$. Por encima de las dos curvas, el sistema está totalmente en fase líquida, y por debajo de las dos curvas, el sistema está totalmente en la fase vapor. El área intermedia entre las dos curvas muestra la región de coexistencia líquido–vapor. Las líneas horizontales que conectan las curvas se llaman líneas de reparto.

posición constante intersecta la curva P frente a $x_{benceno}$. En este punto, el sistema entra en la región de coexistencia de dos fases. Cuando se alcanza el punto b, ¿cuáles son los valores de $x_{benceno}$ e $y_{benceno}$, las fracciones molares de las fases vapor y líquida? Esos valores se pueden determinar construyendo una línea de reparto en la región de coexistencia de las dos fases.

Una **línea de reparto** (*véase* la Figura 9.4) es una línea horizontal a la presión de interés, que conecta las curvas P frente a $x_{benceno}$ y P frente a $y_{benceno}$. Nótese que para todos los valores de la presión, $y_{benceno}$ es mayor que $x_{benceno}$, mostrando que la fase vapor está siempre enriquecida en el componente de presión de vapor más alta en comparación con la fase líquida.

PROBLEMA EJEMPLO 9.3

Se prepara una disolución ideal a partir de 5.00 moles de benceno y 3.25 moles de tolueno. A 298 K, la presión de vapor de las sustancias puras son $P^*_{benceno} = 96.4\,\text{Tor}$ y $P^*_{tolueno} = 28.9\,\text{Torr}$.

a. La presión sobre esta disolución se reduce desde 760 Torr. ¿A qué presión aparece la primera fase vapor?

b. ¿Cuál es la composición del vapor en estas condiciones?

Solución

a. Las fracciones molares de los componentes de la disolución son $x_{benceno}$ = 0.606 y $x_{tolueno}$ = 0.394. La presión de vapor sobre esta disolución es

$$P_{total} = x_{benceno}P^*_{benceno} + x_{tolueno}P^*_{tolueno} = 0.606\times 96.4\,\text{Torr} + 0.394\times 28.9\,\text{Torr}$$
$$= 69.8\,\text{Torr}$$

No se formará vapor hasta que la presión se haya reducido a este valor.

b. La composición del vapor a la presión total de 69.8 Torr viene dada por

$$y_{benceno} = \frac{P^*_{benceno}P_{total} - P^*_{benceno}P^*_{tolueno}}{P_{total}(P^*_{benceno} - P^*_{tolueno})}$$
$$= \frac{96.4\,\text{Torr}\times 69.8\,\text{Torr} - 96.4\,\text{Torr}\times 28.9\,\text{Torr}}{69.8\,\text{Torr}\times(96.4\,\text{Torr} - 28.9\,\text{Torr})} = 0.837$$
$$y_{tolueno} = 1 - y_{benceno} = 0.163$$

Nótese que el vapor está enriquecido en relación al líquido, en el componente más volátil, que tiene la temperatura de ebullición más baja.

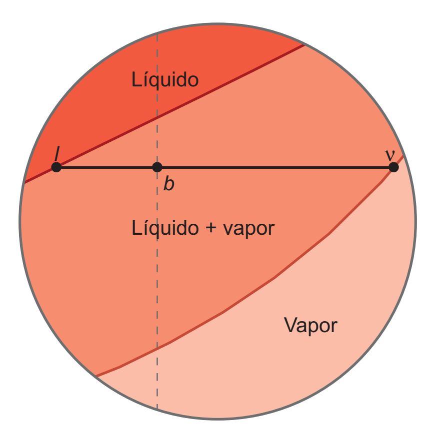


FIGURA 9.5
Se muestra una región alargada de la región de coexistencia de las dos fases de la Figura 9.4. La línea vertical a través del punto b indica una transición a composición constante. Se usa la regla de la palanca (*véase* texto) para determinar qué fracción del sistema está en las fases líquida y vapor.

Para calcular la cantidad de material relativa en cada una de las dos fases de la región de coexistencia, vamos a deducir la regla de la palanca para una disolución binaria de los componentes A y B. La Figura 9.5 muestra una porción aumentada de la Figura 9.4 centrada en la línea de reparto que pasa a través del punto b. Deducimos la regla de la palanca usando el siguiente argumento geométrico. Las longitudes de los segmentos lb y bv vienen dados por

$$lb = Z_B - x_B = \frac{n_B^{tot}}{n^{tot}} - \frac{n_B^{liq}}{n_{liq}^{tot}} \tag{9.14}$$

$$bv = y_B - Z_B = \frac{n_B^{vapor}}{n_{vapor}^{tot}} - \frac{n_B^{tot}}{n^{tot}} \tag{9.15}$$

Los subíndices y superíndices de n indican el número de moles del componente B en las fases vapor y líquida y el número total de moles de B en el sistema. Si la Ecuación (9.14) se multiplica por n_{liq}^{tot}, la Ecuación (9.15) por n_{vapor}^{tot} y se restan las dos ecuaciones, encontramos que

$$lb\; n_{liq}^{tot} - bv\; n_{vapor}^{tot} = \frac{n_B^{tot}}{n^{tot}}(n_{liq}^{tot} + n_{vapor}^{tot}) - (n_B^{liq} + n_B^{vapor}) = n_B^{tot} - n_B^{tot} = 0 \tag{9.16}$$

Se concluye que
$$\frac{n_{liq}^{tot}}{n_{vap}^{tot}} = \frac{bv}{lb}$$

Es conveniente reescribir este resultado

$$n_{liq}^{tot}(Z_B - x_B) = n_{vapor}^{tot}(y_B - Z_B) \tag{9.17}$$

La Ecuación (9.17) se denomina **regla de la palanca**, en analogía con un par de fuerzas actuando sobre una palanca de longitud $lb + bv$ con el fulcro (punto de apoyo) posicionado en el punto b. Para el caso específico mostrado en la Figura 9.5, $n_{liq}^{tot}/n_{vapor}^{tot} = 2.34$. Por tanto, el 70% del número total de moles del sistema está en la fase líquida y el 30% está en la fase vapor.

PROBLEMA EJEMPLO 9.4

Para la disolución de benceno–tolueno del Problema Ejemplo 9.3, calcule

a. la presión total.
b. la composición del líquido.
c. la composición del vapor.

cuando 1.50 moles de la disolución se han convertido en vapor.

Solución

La regla de la palanca relaciona la composición media, $Z_{benceno} = 0.606$ y las composiciones del líquido y el vapor:

$$n_{vapor}(y_{benceno} - Z_{benceno}) = n_{liq}(Z_{benceno} - x_{benceno})$$

Introduciendo los parámetros del problema, esta ecuación se simplifica a

$$6.75x_{benceno} + 1.50y_{benceno} = 5.00$$

La presión total viene dada por

$$P_{total} = x_{benceno}P_{benceno}^{*} + (1 - x_{benceno})P_{tolueno}^{*} = [96.4x_{benceno} + 28.9(1 - x_{benceno})]\text{Torr}$$

y la composición del vapor viene dada por

$$y_{benceno} = \frac{P_{benceno}^{*}P_{total} - P_{benceno}^{*}P_{tolueno}^{*}}{P_{total}(P_{benceno}^{*} - P_{tolueno}^{*})} = \left[\frac{96.4\dfrac{P_{total}}{\text{Torr}} - 2786}{67.5\dfrac{P_{total}}{\text{Torr}}}\right]$$

Estas tres ecuaciones con tres incógnitas se pueden resolver usando un método de sustitución o eliminando variables combinando ecuaciones. Por ejemplo, la primera ecuación se puede usar para expresar $y_{benceno}$ en términos de $x_{benceno}$. Este resultado se puede sustituir en la segunda y tercera ecuaciones para dar dos ecuaciones en términos de $x_{benceno}$ y p_{total}. La solución para $x_{benceno}$ obtenida a partir de esas dos ecuaciones se puede sustituir en la primer ecuación para dar $y_{benceno}$. Los resultados son $x_{benceno} = 0.561$, $y_{benceno} = 0.810$ y $P_{total} = 66.8$ Torr.

9.4 Diagrama temperatura–composición y destilación fraccionada

El enriquecimiento de la fase vapor sobre de una disolución en el componente más volátil es la base de la destilación fraccionada, una técnica de separación importante en Química y en la industria química. Es más conveniente discutir la destilación fraccionada usando un diagrama temperatura–composición que usando el diagrama presión–composición promedio discutida en la Sección previa. El diagrama temperatura–composición da la temperatura de la disolución en función de la composición promedio del sistema para una presión de vapor total predeterminada, P_{total}. Resulta conveniente usar el valor $P_{total} = 1$ atm, de forma que el eje vertical es el punto de ebullición de la disolución. La Figura 9.6 muestra el diagrama

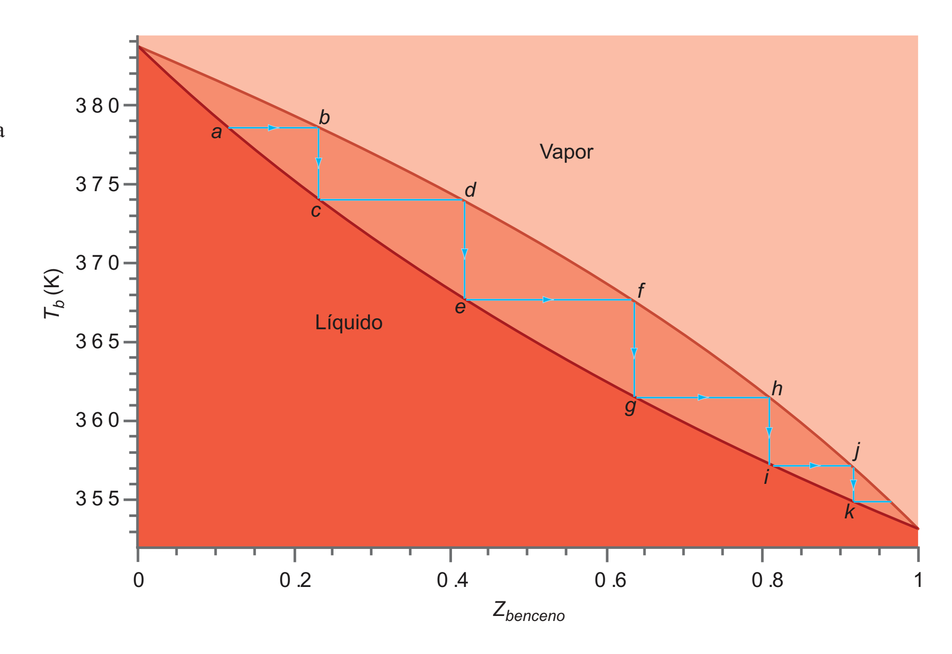


FIGURA 9.6
Se representa la temperatura de ebullición de una disolución ideal de los componentes benceno y tolueno frente a la composición media del sistema, $Z_{benceno}$. La curva roja superior muestra la temperatura de ebullición en función de $y_{benceno}$, y la curva roja inferior muestra la temperatura de ebullición en función de $x_{benceno}$. El área intermedia entre las dos curvas muestra la región de coexistencia vapor–líquido.

composición–temperatura de ebullición para una disolución benceno–tolueno. Ni la curva $T_b - x_{benceno}$ ni la $T_b - y_{benceno}$ son lineales en un diagrama temperatura–composición. Nótese que como el componente más volátil tiene el punto de ebullición más bajo, las regiones vapor y líquida se invierten cuando se comparan con el diagrama composición media–presión.

El principio de la destilación fraccionada se puede ilustrar usando la secuencia de líneas marcadas desde *a* hasta *h* en la Figura 9.6. El vapor por encima de la disolución en el punto *a* está enriquecida en benceno. Si este vapor se separa de la disolución original y se condensa bajando la temperatura, el líquido resultante tiene una fracción molar más alta de benceno que la disolución original. En cuanto a la disolución original, una vez que su vapor se ha recogido separadamente, el líquido se ha enriquecido en benceno. Conforme este proceso se repite, las muestras de vapor recogidas sucesivamente están más enriquecidas en benceno. En el límite de un número muy grande de etapas, la últimas muestras condensadas son esencialmente benceno puro. El procedimiento multietapa descrito anteriormente es muy pesado porque requiere la colecta y evaporación de muchas muestras diferentes. En la práctica, la separación en benceno puro y tolueno se completa usando la columna de destilación, mostrada esquemáticamente en la Figura 9.7.

Más que tener el sistema global a una temperatura uniforme, una columna de destilación opera con un gradiente de temperatura de forma que la parte superior de la columna está a una temperatura más baja que la disolución que está hirviendo. Los segmentos horizontales *ab, cd, ef,* y sucesivos de la Figura 9.6 corresponden a porciones sucesivamente más elevadas (más frías) de la columna. Cada uno de esos segmentos corresponde a una etapa de destilación de la Figura 9.7. Debido a que el vapor se mueve hacia arriba a través del líquido condensado, el intercambio de calor y masa facilita el equilibrio entre las dos fases.

La destilación juega un papel importante en la separación del crudo en sus diferentes componentes. El líquido que hierve más bajo es la gasolina, seguida del queroseno, diesel y aceite caliente, y gas oil, que se rompen en componentes de peso molecular más bajo, mediante craqueo catalítico. Es importante en destilación, mantener la temperatura del líquido hirviendo tan baja como sea posible para evitar la ocurrencia de reacciones inducidas térmicamente. Una forma útil de reducir la temperatura de ebullición es destilar el líquido a vacío parcial bombeando la fase gas. El punto de ebullición de una mezcla líquida típica se puede reducir aproximadamente 100°C si la presión se reduce de 760 a 20 Torr.

Pese a que el principio de la destilación fraccionada es el mismo para las disoluciones reales, no es posible separar una disolución binaria en sus componentes puros si la no-idealidad es suficientemente grande. Si las interacciones A–B son más atractivas que las interacciones A–A y B–B, el punto de ebullición de la disolución será el máximo a una concentración intermedia entre $x_A = 0$ y $x_A = 1$. Un ejemplo de este caso es una mezcla acetona–cloroformo.

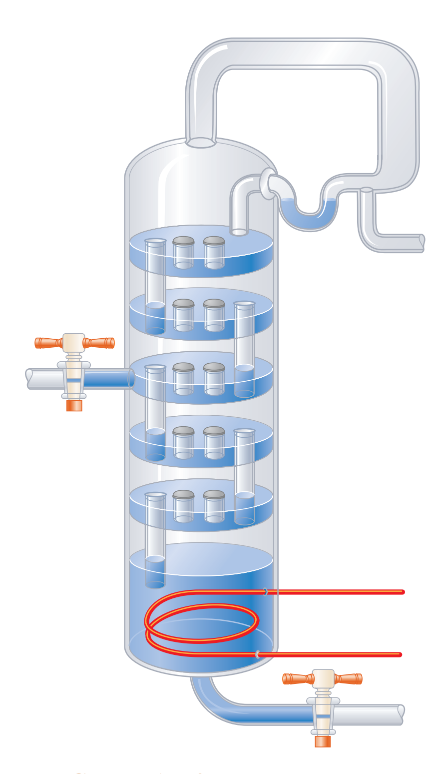


FIGURA 9.7
Esquema de una columna de destilación fraccionada. La disolución que se separa en sus componentes se introduce por el fondo de la columna. El calentador resistivo suministra la energía necesaria para vaporizar el líquido. Se puede suponer que el líquido y el vapor están en equilibrio en cada nivel de la columna. La temperatura de equilibrio decrece desde el fondo a la parte superior de la columna.

$(H_3C)_2C{=}O \cdots H{-}CCl_3$

FIGURA 9.8
La formación del enlace de hidrógeno entre la acetona y el cloroformo da lugar a la aparición de un máximo de ebullición azeótropo.

TABLA 9.1
Composición y temperaturas de ebullición de azeótropos seleccionados

Mezcla azeotrópica	Temperatura de ebullición de los componentes (°C)	Fracción molar del primer componente	Punto de ebullición (°C)
Agua–etanol	100/78.5	0.096	78.2
Agua–triclorometano	100/61.2	0.160	56.1
Agua–benceno	100/80.2	0.295	69.3
Agua–tolueno	100/111	0.444	84.1
Etanol–hexano	78.5/68.8	0.332	58.7
Etanol–benzeno	78.5/80.2	0.440	67.9
Acetato de etilo–hexano	78.5/68.8	0.394	65.2
Disulfuro de carbono–acetona	46.1/56.2	0.608	39.3
Tolueno–ácido acético	111/118	0.625	100.7

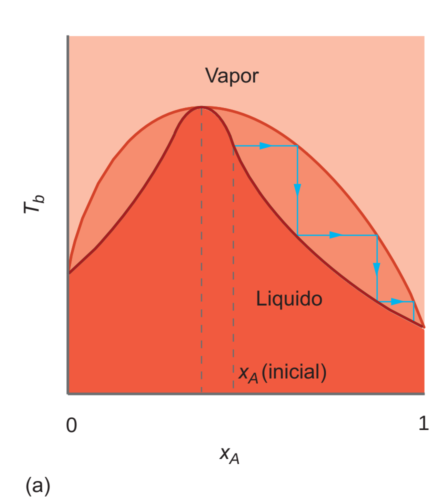
Fuente: Lide, D. R., Ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed. CRC Press, Boca Ratón, FL, 2002.

El hidrógeno del cloroformo forma un enlace de hidrógeno con el oxígeno de la acetona, como se muestra en la Figura 9.8, dando lugar a interacciones A–B más fuertes que A–A y B–B.

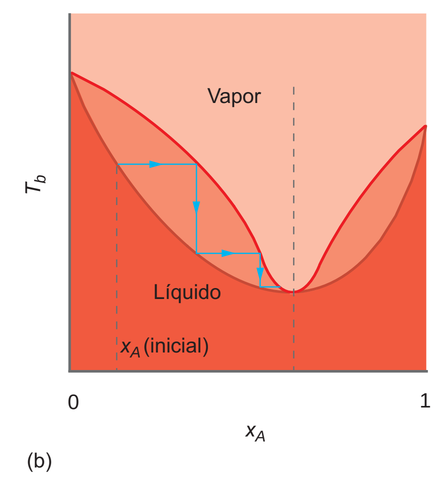
Un diagrama del punto de ebullición para este caso se muestra en la Figura 9.9a. A la temperatura de ebullición máxima, las líneas de composición líquido y vapor son tangentes entre sí. Se muestra esquemáticamente en la figura la destilación fraccionada de tal disolución que comienza con un valor inicial de x_A mayor que el correspondiente al punto de ebullición máximo. El componente con punto de ebullición más bajo emergerá inicialmente por la cabecera de la columna de destilación. En este caso, será el componente puro A. Sin embargo, el líquido que abandona el recipiente caliente no será el componente B puro, sino más bien una disolución que corresponde a la concentración a la que se alcanza el máximo punto de ebullición. La ebullición continuada de la disolución de esta composición dará lugar a evaporación de composición constante. Tal mezcla se denomina azeótropo, y como $T_{b,azeótropo} > T_{b,A}, T_{b,B}$, se denomina azeótropo de ebullición máximo. Un ejemplo de azeótropo de ebullición máximo es una mezcla de H_2O (T_b = 100°C) y HCOOH (T_b = 100°C) a $x_{H_2O} = 0.427$, que hierve a 107.2°C. Otras mezclas azeotrópicas que se dan comúnmente se relacionan en la Tabla 9.1.

Si las interacciones A–B son menos atractivas que las A–A y B–B se puede formar un azeótropo de ebullición máxima. Un diagrama de punto de ebullición para tal azeótropo se muestra en la Figura 9.9b. La destilación fraccionada de tal disolución comienza con un valor inicial de x_A menor que la correspondiente al punto de ebullición mínimo que da lugar a un líquido con la composición azeotrópica inicialmente emergente por la cabecera de la columna de destilación. Un ejemplo de un azeótropo de ebullición mínimo es una mezcla de CS_2 (T_b = 46.3°C) y acetona (T_b = 56.2°C) a $x_{CS_2} = 0.608$, que hierve a 39.3°C.

Todavía es posible recoger un componente de una mezcla azeotrópica usando la propiedad de que la composición azeotrópica es una función de la presión total, como se muestra en la Figura 9.10. La mezcla se destila primeramente a presión atmosférica y se recoge el destilado volátil. Este vapor se condensa y subsecuentemene se destila a una presión reducida para la que el azeótropo contiene menos A (más B). Si esta mezcla se destila, el azeótropo se evapora, dejando algo de B puro en el fondo.



(a)



(b)

FIGURA 9.9
Diagrama del punto de ebullición para (a) un máximo y (b) un mínimo azeótropo del punto de ebullición. Las líneas de trazos indican la composición inicial de la disolución del azeótropo. La secuencia de los segmentos horizontales con flechas corresponde a porciones sucesivamente más altas (más frías) de la columna.

9.5 La ecuación de Gibbs–Duhem

En esta Sección, mostramos que los potenciales químicos de dos componentes en una disolución binaria no son independientes. Este es un resultado importante, porque permite determinar el potencial químico de un soluto no volátil, tal como la sacarosa, en un disolvente volátil

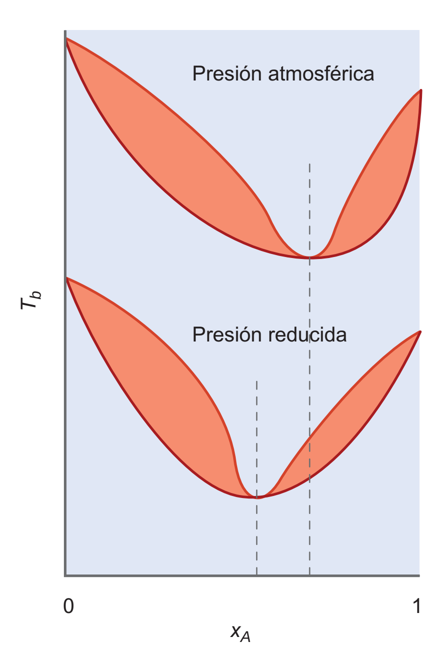


FIGURA 9.10
Como la composición azeotrópica depende de la presión total, se puede recoger B puro a partir de la mezcla A–B mediante una primera destilación a presión atmosférica y, subsecuentemente, bajo una presión reducida. Nótese que la temperatura de ebullición baja conforme la presión se reduce.

tal como el agua. Este tipo de soluto no tiene una presión de vapor medible y, por tanto, su potencial químico no se puede medir directamente. Como mostraremos más tarde, su potencial químico se puede determinar conociendo sólo el potencial químico del disolvente en función de la concentración.

Según vimos en el Capítulo 6, la forma diferencial de la energía de Gibbs viene dada por

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \tag{9.18}$$

Para una disolución binaria a T y P constantes, esta ecuación se reduce a

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \tag{9.19}$$

Imaginemos que comenzamos con una pequeña cantidad infinitesimal de una disolución a T y P constantes. La cantidad se incrementa gradualmente a composición constante. Con esta restricción, los potenciales químicos permenecen inalterados conforme cambia el tamaño del sistema. Por tanto, el μ_i se puede sacar de la integral:

$$\int_0^G dG' = \mu_1 \int_0^{n_1} dn_1' + \mu_2 \int_0^{n_2} dn_2' \quad \text{o} \tag{9.20}$$
$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2$$

Las primas se habían introducido para evitar el uso del mismo símbolo para la variable de integración y el límite superior. La diferencial total de la última ecuación es

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 \tag{9.21}$$

La ecuación previa difiere de la Ecuación (9.19) porque, en general, tenemos que tomar en cuenta los cambios de composición de la disolución. Por tanto, μ_1 y μ_2 se deben interpretar como variables. Igualando las Ecuaciones (9.19) y (9.21), se obtiene la **ecuación de Gibbs–Duhem** para una disolución binaria, que se puede escribir en una de las dos formas:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad \text{o} \quad x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \tag{9.22}$$

Esta ecuación establece que los potenciales químicos de los componentes de una disolución binaria no son independientes. Si el cambio del potencial químico del primer componente es $d\mu_1$, el cambio del potencial químico del segundo componente viene dado por

$$d\mu_2 = -\frac{n_1 d\mu_1}{n_2} \tag{9.23}$$

El uso de la eucuación de Gibbs–Duhem se ilustra en el Problema ejemplo 9.5.

PROBLEMA EJEMPLO 9.5

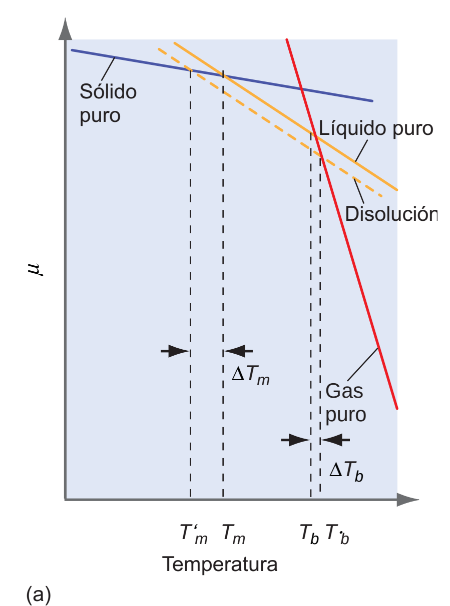
Un componente de una disolución sigue la ley de Raoult, $\mu_1^{disolución} = \mu_1^* + RT \ln x_1$ en el intervalo completo $0 \le x_1 \le 1$. Usando la ecuación de Gibbs–Duhem, demuestre que el segundo componente debe también seguir la ley de Raoult.

Solución

A partir de la Ecuación (9.20),

$$d\mu_2 = -\frac{x_1 d\mu_1}{x_2} = -\frac{n_1}{n_2} d(\mu_1^* + RT \ln x_1) = -RT \frac{x_1}{x_2} \frac{dx_1}{x_1}$$

Como $x_1 + x_2 = 1$, entonces $dx_2 = -dx_1$ y $d\mu_2 = RT\, dx_2/x_2$. Integrando esta ecuación, se obtiene $\mu_2 = RT \ln x_2 + C$, donde C es una constante de integración. Esta constante se puede evaluar examinando el límite $x_2 \to 1$. Este límite corresponde a la substancia 2 pura para la que se cumple que $\mu_2 = \mu_2^* = RT \ln 1 + C$. Por tanto $C = \mu_2^*$ y $\mu_2^{disolución} = \mu_2^* + RT \ln x_2$.



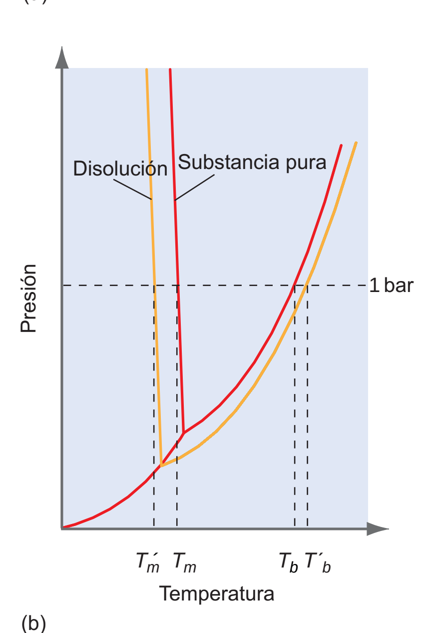


FIGURA 9.11
Ilustración de la elevación del punto de ebullición y depresión del punto de congelación en dos vías diferentes: (a) Esos efectos provienen de la disminución del potencial químico de la disolución con la adición del soluto no-volátil, mientras que el potencial químico del vapor y del líquido quedan inalterados a presión constante. (b) Se muestra la misma información que en la parte (a) usando el diagrama de fases *P–T* .

9.6 Propiedades coligativas

Muchas disoluciones constan de solutos no volátiles que tienen solubilidad limitada en un disolvente volátil. Por ejemplo las disoluciones de sacarosa o cloruro sódido en agua. Se observa que propiedades importantes de estas disoluciones, incluyendo la elevación del punto de ebullición, la disminución del punto de congelación y la presión osmótica dependen solamente de la concentración del soluto —no de su naturaleza. Estas propiedades se denominan **coligativas**. En esta Sección, se discuten las propiedades coligativas usando el modelo de disolución ideal. En la Sección 9.13 se muestran las correcciones de no idealidad, que requieren el uso de actividades en lugar de concentraciones.

Como se discute en relación con la Figura 9.1, la presión de vapor de una disolución disminuye con respecto al disolvente puro. Como mostraremos en esta y en las tres secciones siguientes, la disolución exhibe una disminución del punto de congelación, una elevación del punto de ebullición y una presión osmótica. Generalmente, el soluto no cristaliza con el disolvente durante la congelación porque el soluto no puede integrarse fácilmente en la estructura del cristal del disolvente. En este caso, el cambio en el potencial químico de la disolución de un soluto no-volátil se puede interpretar usando la Figura 9.11a.

En la formación de la disolución sólo se ve afectado el potencial químico del líquido Pese a que la presión del gas disminuye por la adición del soluto, el potencial químico del gas no se altera porque permanece puro y porque la comparación en la Figura 9.11a se hace a presión constante. El potencial químico del sólido no se ve afectado por la suposición de que el soluto no cristaliza con el disolvente. Como se muestra en la figura, la temperatura de fusión T_m, definida como la intersección de las curvas μ del sólido y líquido frente a T, disminuye por la disolución de un soluto no volátil en el disolvente. Similarmente, la temperatura de ebullición T_b aumenta por la disolución de un soluto no volátil en el disolvente.

La misma información se muestra en un diagrama de fases *P–T* en la Figura 9.11b. Como la presión de vapor de la disolución disminuye por la adición de soluto, la curva de coexistencia líquido–gas intersecta la curva de coexistencia sólido–gas a una temperatura inferior a la del disolvente puro. Esta intersección define el punto triple, y debe también ser el origen de la curva de correspondencia sólido–líquido. Por tanto, la curva de coexistencia sólido–líquido se desplaza a temperaturas más bajas con la disolución de un soluto no volátil. El efecto global del desplazamiento de las curvas de coexistencia sólido–gas y sólido–líquido es una disminución del punto de congelacióny una elevación del punto de ebullición, dependiendo ambos solamente de la concentración y no de la identidad del soluto. La discusión precedente es de naturaleza cualitativa. En las dos Secciones siguientes, se desarrollan relaciones cuantitativas entre las propiedades coligativas y la concentración del soluto no volátil.

9.7 Disminución del punto de congelación y elevación del punto de ebullición

Si la disolución está en equilibrio con el disolvente sólido puro, se debe sastisfacer la siguiente relación:

$$\mu_{disolución} = \mu^*_{sólido} \tag{9.24}$$

Recordemos que $\mu_{disolución}$ se refiere al potencial químico del disolvente en la disolución, y $\mu^*_{sólido}$ se refiere al potencial químico del disolvente puro en forma sólida. A partir de la Ecuación (9.7), podemos expresar $\mu_{disolución}$ en términos del potencial químico del disolvente puro y su concentración y reescribimos la Ecuación (9.24) en la forma

$$\mu^*_{disolv} + RT \ln x_{disolv} = \mu^*_{sólido} \tag{9.25}$$

Esta ecuación se puede resolver para $\ln x_{disolv}$:

$$\ln x_{disolv} = \frac{\mu^*_{sólido} - \mu^*_{disolv}}{RT} \tag{9.26}$$

La diferencia de los potenciales químicos es $\mu^*_{sólido} - \mu^*_{disolv} = -\Delta G_{fusión,m}$ de forma que

$$\ln x_{disolv} = \frac{-\Delta G_{fusión,m}}{RT} \qquad (9.27)$$

Como estamos interesados en cómo está relacionada la temperatura de congelación con x_{disolv} a presión constante, se necesita la derivada parcial $(\partial T/\partial x_{disolv})_P$. Esta cantidad se puede obtener diferenciando la Ecuación (9.27) con respecto a x_{disolv}:

$$\left(\frac{\partial \ln x_{disolv}}{\partial x_{disolv}}\right)_P = \frac{1}{x_{disolv}} = -\frac{1}{R}\left(\frac{\partial \frac{\Delta G_{fusión,m}}{T}}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial x_{disolv}}\right)_P \qquad (9.28)$$

La primera derivada parcial del segundo miembro de la Ecuación (9.28) se puede simplificar usando la ecuación de Gibbs–Helmholtz (*véase* la Seccion 6.3), dando

$$\frac{1}{x_{disolv}} = \frac{\Delta H_{fusión,m}}{RT^2}\left(\frac{\partial T}{\partial x_{disolv}}\right)_P \quad \text{o} \qquad (9.29)$$

$$\frac{dx_{disolv}}{x_{disolv}} = d\ln x_{disolv} = \frac{\Delta H_{fusión,m}}{R}\frac{dT}{T^2} (P \text{ constante})$$

Esta Ecuación se puede integrar entre los límites dados por el disolvente puro ($x_{disolv} = 1$) para el que la temperatura de fusión es $T_{fusión}$, y una pequeña concentración arbitraria de soluto para el que la temperatura de fusión es T:

$$\int_1^{x_{disolv}} \frac{dx}{x} = \int_{T_{fusión}}^{T} \frac{\Delta H_{fusión,m}}{R}\frac{dT'}{T'^2} \qquad (9.30)$$

Para x_{disolv} no muy diferente de uno, $\Delta H_{fusión,m}$ se supone que es independiente de T, y la Ecuación (9.30) se simplifica a

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_{fusión}} - \frac{R\ln x_{disolv}}{\Delta H_{fusión,m}} \qquad (9.31)$$

Para discutir las soluciones es más conveniente usar la molalidad del soluto que la fracción molar del disolvente como unidad de concentración. Para disoluciones diluídas $\ln x_{disolv} = \ln(n_{disolv}/n_{disolv} + m_{soluto}\, M_{disolv} n_{disolv}) = -\ln(1 + M_{disolv} n_{soluto})$ y la Ecuación (9.31) se puede reescribir en términos de la molalidad (m) en lugar de la fracción molar. El resultado es

$$\Delta T_f = -\frac{RM_{disolv}\, T^2_{fusión}}{\Delta H_{fusión,m}} m_{soluto} = -K_f m_{soluto} \qquad (9.32)$$

donde M_{disolv} es la masa molecular del disolvente. Al pasar de la Ecuación (9.31) a la Ecuación (9.32) hemos hecho la aproximación $\ln(1 + M_{disolv} m_{soluto}) < M_{disolv} m_{soluto}$ y $1/T - 1/T_{fusion} < -\Delta T_f/T^2_{fusion}$ Nótese que K_f depende sólo de las propiedades del disolvente y está determinada principalmente por la masa molecular y le entalpía de fusión. Para la mayoría de disolventes, la magnitud de K_f está entre 1.5 y 10 como se muestra en la Tabla 9.2. Sin embargo, K_f puede alcanzar inusualmente valores altos, por ejemplo $30\ (\mathrm{K\,kg})/\mathrm{mol}$ parta el tetracloruro de carbono y $40\ (\mathrm{K\,kg})/\mathrm{mol}$ para el alcanfor.

La elevación del punto de ebullición se puede calcular usando el mismo argumento con $\Delta G_{vaporización}$ y $\Delta H_{vaporización}$ sustituidos por $\Delta G_{fusión}$ y $\Delta H_{fusión}$. Las ecuaciones resultantes son

$$\left(\frac{\partial T}{\partial m_{soluto}}\right)_{p,m\to 0} = \frac{RM_{disolv}\, T^2_{vaporización}}{\Delta H_{vaporización,m}} \quad \text{y} \qquad (9.33)$$

$$\Delta T_b = \frac{RM_{disolv}\, T^2}{\Delta H_{vaporización,m}} m_{soluto} = K_b m_{soluto} \qquad (9.34)$$

Como $\Delta H_{vaporización,m} > \Delta H_{fusión,m}$, se sigue que $K_f > K_b$. Típicamente, los valores de K_b se sitúan entre 0.5 y 5.0 $40\ (\mathrm{K\,kg})/\mathrm{mol}$ como se muestra en la Tabla 9.2. Nótese

TABLA 9.2

Constantes de disminución del punto de congelación y elevación del punto de ebullición

Sustancia	Punto de congelación estándar (K)	K_f (K kg mol^{-1})	Punto de ebullición estándar (K)	K_b (K kg mol^{-1})
Ácido acético	289.6	3.59	391.2	3.08
Benceno	278.6	5.12	353.3	2.53
Alcanfor	449	40	482.3	5.95
Disulfuro de carbono	161	3.8	319.2	2.40
Tetracloruro de carbono	250.3	30	349.8	4.95
Ciclohexano	279.6	20.0	353.9	2.79
Etanol	158.8	2.0	351.5	1.07
Fenol	314	7.27	455.0	3.04
Agua	273.15	1.86	373.15	0.51

Fuente: Lide, D. R., Ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed. CRC Press, Boca Ratón, FL, 2002.

que, por convención, K_f y K_b son positivos; por tanto el signo negativo de la Ecuación (9.32) se reemplaza por un signo positivo en la Ecuación (9.34).

PROBLEMA EJEMPLO 9.6

En este ejemplo, 4.50 g de una sustancia se disuelven en 125 g de CCl_4 dando lugar a una elevación del punto de ebullición 0.65 K. Calcule la disminución del punto de congelación, la masa molecular de la sustancia, y el factor de disminución de la presión de vapor del CCl_4.

Solución

$$\Delta T_m = \left(\frac{K_f}{K_b}\right)\Delta T_b = \frac{30\ \text{K}/(\text{mol kg}^{-1})}{4.95\ \text{K}/(\text{mol kg}^{-1})} \times 0.65\ \text{K} = 3.9\ \text{K}$$

Para evitar confusión, usamos el símbolo m para la molalidad y $\mathbf{m}$ para la masa. Despejamos la masa molecular M_{soluto} usando la Ecuación (9.34):

$$\Delta T_b = K_b m_{soluto} = K_b \times \left(\frac{\mathbf{m}_{soluto}/M_{soluto}}{\mathbf{m}_{disolv}\ (\text{kg})}\right)$$

$$M_{soluto} = \frac{K_b \mathbf{m}_{soluto}}{\mathbf{m}_{disolv}\ \Delta T_b}$$

$$M_{soluto} = \frac{4.95\ \text{K kg mol}^{-1} \times 4.50\ \text{g}}{0.125\ \text{kg} \times 0.65\ \text{K}} = 274\ \text{g mol}^{-1}$$

Obtenemos el factor de reducción de la presión de vapor del disolvente usando la ley de Raoult:

$$\frac{P_{disolv}}{P^*_{disolv}} = x_{disolv} = 1 - x_{soluto} = 1 - \frac{n_{soluto}}{n_{soluto} + n_{disolv}}$$

$$= 1 - \frac{\dfrac{4.50\ \text{g}}{274\ \text{g mol}^{-1}}}{\left(\dfrac{4.50\ \text{g}}{274\ \text{g mol}^{-1}}\right) + \left(\dfrac{125\ \text{g}}{153.8\ \text{g mol}^{-1}}\right)} = 0.98$$

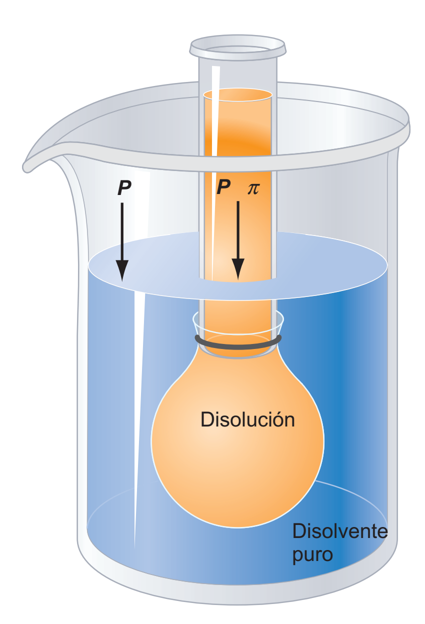


FIGURA 9.12
Si se sumerge una disolución conteniendo un soluto que no pasa a través de una membrana, en el disolvente puro, aparece una presión osmótica.

9.8 La presión osmótica

Algunas membranas permiten el paso de pequeñas moléculas como el agua, pero no que moléculas grandes como la sacarosa pasen a través de ellas. Tales **membranas semipermeables** son componentes esenciales de tecnologías médicas como la diálisis, que se describirá posteriormente. Si un saco de tal membrana conteniendo un soluto que no puede pasar a través de la membrana se sumerge en un recipiente conteniendo disolvente puro, entonces, inicialmente el disolvente se difunde hacia el interior del saco. La difusión cesa cuando se alcanza el equilibrio y entonces la presión es más alta en el saco que en el disolvente del medio circundante. Este resultado se muestra esquemáticamente en la Figura 9.12. El proceso en el que el disolvente se difunde a través de una membrana y diluye una disolución se conoce como **ósmosis**. EL aumento de la presión en la disolución se conoce como **presión osmótica**.

Para comprender el origen de la presión osmótica, denotada por π, aplicamos la condición de equilibrio al contenido del saco y al disolvente circundante:

$$\mu_{disolv}^{disolución}(T, P+\pi, x_{disolv}) = \mu_{disolv}^{*}(T,P) \tag{9.35}$$

Usando la ley de Raoult para expresar la dependencia de $\mu_{disolución}$ con la concentración

$$\mu_{disolv}^{disolución}(T, P+\pi, x_{disolv}) = \mu_{disolv}^{*}(T, P+\pi) + RT\ \ln x_{disolv} \tag{9.36}$$

Debido a que μ para el disolvente es menor en la disolución que en el disolvente puro, solamente un aumento de la presión en la disolución puede elevar su μ suficientemente para alcanzar el equilibrio con el disolvente puro.

La dependencia de μ con la presión y temperatura viene dada por $d\mu = dG_m = V_m dP - S_m dT$. A T constante podemos escribir

$$\mu_{disolv}^{*}(T, P+\pi, x_{disolv}) - \mu_{disolv}^{*}(T,P) = \int_{P}^{P+\pi} V_m^* dP' \tag{9.37}$$

donde V_m^* es el volumen molar del disolvente puro y P es la presión del disolvente fuera del saco. Debido a que un líquido es casi incompresible, es razonable suponer que V_m^* es independiente de P para evaluar la integral de la ecuación previa. Por tanto, $\mu_{disolv}^{*}(T, P+\pi, x_{disolv}) - \mu_{disolv}^{*}(T,P) = V_m^*\pi$, y la Ecuación (9.36) se reduce a

$$\pi V_m^* + RT \ln x_{disolv} = 0 \tag{9.38}$$

Para una disolución diluida, $n_{disolvente} >> n_{soluto}$, y

$$\ln x_{disolv} = \ln(1 - x_{soluto}) \approx -x_{soluto} = -\frac{n_{soluto}}{n_{soluto} + n_{disolv}} \approx -\frac{n_{soluto}}{n_{disolv}} \tag{9.39}$$

La Ecuación (9.39) puede simplificarse reconociendo que para una disolución diluida, $V \approx n_{disolv} V_m^*$. Con esta sustitución, la Ecuación (9.38) se transforma en

$$\pi = \frac{n_{soluto}RT}{V} \tag{9.40}$$

que se conoce como **ecuación de van't Hoff.** Nótese la similitud entre esta ecuación y la ley del gas ideal.

Una importante aplicación de la difusión selectiva de los componentes de una disolución a través de una membrana, es la diálisis. En individuos sanos, los riñones retienen los productos del lavado del flujo sanguíneo, mientras que los individuos enfermos usan una máquina de diálisis para este propósito. La sangre del paciente se puentea mediante tubos fabricados de una membrana porosa selectiva, rodeados por un flujo de una disolución estéril hecha con agua, azúcares y otros componentes. Las células de la sangre y otros componentes vitales de la misma son demasiado grandes para pasar a través de los poros de la membrana, pero la urea y la sal fluyen desde el flujo sanguíneo a través de las membranas a la disolución estéril y se extraen como desecho.

PROBLEMA EJEMPLO 9.7

Calcule la presión osmótica generada a 298 K si una célula con una concentración total de soluto de 0.500 mol L^{-1} se sumerge en agua pura. La pared celular es permeable a las moléculas de agua, pero no a las moléculas de soluto.

Solución

$$\pi = \frac{n_{soluto}RT}{V} = 0.500 \text{ mol L}^{-1} \times 8.206 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K} = 12.2 \text{ atm}$$

Como muestra este cálculo, la presión osmótica generada por concentraciones moderadas de soluto pueden ser muy elevadas. Pacientes de hospitales han muerto tras la inyección accidental de agua pura en sus vasos sanguíneos, debido a que la presión osmótica es suficiente para que revienten las paredes de las células de la sangre.

Las plantas usan la presión osmótica para alcanzar la estabilidad mecánica de la siguiente manera: una célula de la planta está rodeada por una pared celular de celulosa que es permeable a la mayoría de componentes de las disoluciones acuosas que encuentran. Una membrana celular semipermeable a través de la cual puede pasar el agua pero no las moléculas de soluto, está localizada justo dentro de la pared celular. Cuando la planta tiene suficiente agua, la membrana celular se expande, empujando a la pared celular, lo que da al tallo de la planta una elevada rigidez. Sin embargo, si hay sequía, la membrana celular no está totalmente llena de agua y se separa de la pared celular. Como resultado, solamente la pared celular contribuye a la rigidez y las plantas en estas condiciones se marchitan.

Otra importante aplicación que implica ala presión osmótica es la desalación del agua del mar mediante la ósmosis inversa. El agua del mar es, usualmente, 1.1 molar en NaCl. De una disolución así, se puede separar agua pura mediante una membrana semipermeable que permita el paso de agua, pero no de los iones solvatados Na^+ y Cl^-, La Ecuación (9.40) establece que se genera una presión osmótica de 27 bares. Si la cara de la membrana en la que se encuentra el agua se somete a una presión mayor de 27 bares, el H_2O del agua del mar fluirá a través de la membrana, de forma que tiene lugar la separación del agua pura del agua de mar. Este proceso se denomina ósmosis inversa. El reto para llevar a cabo la ósmosis inversa a escala industrial para suministrar el agua potable necesaria en una ciudad es producir membranas robustas que garanticen las velocidades de flujo necesarias sin obstruirse por algas y separando efectivamente los iones del agua. El mecanismo que da lugar al rechazo de los iones no se comprende totalmente. Sin embargo, no está basado solamente en el tamaño de los poros de la membrana. El mecanismo más importante implica membranas poliméricas que tienen una carga superficial en los poros en su estado hidratado. Esta membrana con iones anclados repele los iones móviles Na^+ y Cl^-, mientras que permite el paso de las moléculas de agua neutra.

9.9 Desviaciones de la ley de Raoult exhibidas por las disoluciones reales

En las Secciones 9.1 a 9.8, se ha limitado la discusión a disoluciones ideales. Sin embargo, en general, si dos líquidos volátiles y miscibles se combinan para formar disoluciones, no se obedece la ley de Raoult. Esto es así debido a que las interacciones A–A, B–B y A–B en una disolución binaria de A y B no son iguales. Si las interacciones A–B son menos (más) atractivas que las interacciones A–A y A–B, se observarán desviaciones positivas (negativas) de la ley de Raoult. Un ejemplo de una disolución binaria con desviaciones positivas de la ley de Raoult es CS_2–acetona. Los datos experimentales de este sistema se muestra en la Tabla 9.3 y se representan en la Figura 9.13. ¿Cómo se puede hacer un desarrollo análogo al presentado para

TABLA 9.3

Presiones parcial y total sobre una disolución de CS_2–Acetona

x_{CS_2}	P_{CS_2} (Torr)	$P_{acetona}$ (Torr)	P_{total} (Torr)	x_{CS_2}	P_{CS_2} (Torr)	$P_{acetona}$ (Torr)	P_{total} (Torr)
0	0	343.8	343.8	0.4974	404.1	242.1	646.2
0.0624	110.7	331.0	441.7	0.5702	419.4	232.6	652.0
0.0670	119.7	327.8	447.5	0.5730	420.3	232.2	652.5
0.0711	123.1	328.8	451.9	0.6124	426.9	227.0	653.9
0.1212	191.7	313.5	505.2	0.6146	427.7	225.9	653.6
0.1330	206.5	308.3	514.8	0.6161	428.1	225.5	653.6
0.1857	258.4	295.4	553.8	0.6713	438.0	217.0	655.0
0.1991	271.9	290.6	562.5	0.6713	437.3	217.6	654.9
0.2085	283.9	283.4	567.3	0.7220	446.9	207.7	654.6
0.2761	323.3	275.2	598.5	0.7197	447.5	207.1	654.6
0.2869	328.7	274.2	602.9	0.8280	464.9	180.2	645.1
0.3502	358.3	263.9	622.2	0.9191	490.7	123.4	614.1
0.3551	361.3	262.1	623.4	0.9242	490.0	120.3	610.3
0.4058	379.6	254.5	634.1	0.9350	491.9	109.4	601.3
0.4141	382.1	253.0	635.1	0.9407	492.0	103.5	595.5
0.4474	390.4	250.2	640.6	0.9549	496.2	85.9	582.1
0.4530	394.2	247.6	641.8	0.9620	500.8	73.4	574.2
0.4933	403.2	242.8	646.0	0.9692	502.0	62.0	564.0
				1	512.3	0	512.3

Fuente: J. v. Zawidski, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 35 (1900) 129.

las disoluciones de la Sección 9.2 aplicable a disoluciones reales? Este objetivo es el que se aborda en el resto del capítulo.

La Figura 9.13 muestra que las presiones parciales y total sobre de una disolución real pueden diferir sustancialmente del comportamiento predicho por la ley de Raoult. Otra forma en la que difieren las disoluciones ideales y reales es que no son aplicables la serie de ecuaciones denotadas como Ecuación (9.8), que describe el cambio de volumen, entropía, entalpía y energía de Gibbs que resultan de la mezcla. Para disoluciones reales, estas ecuaciones pueden escribirse sólo en una forma mucho menos explícita. Suponiendo que A y B son miscibles,

$$\begin{aligned} \Delta G_{mezcla} &< 0 \\ \Delta S_{mezcla} &> 0 \\ \Delta V_{mezcla} &\neq 0 \\ \Delta H_{mezcla} &\neq 0 \end{aligned} \tag{9.41}$$

Mientras que siempre $\Delta G_{mezcla} < 0$ y $\Delta S_{mezcla} > 0$ para líquidos miscibles, ΔV_{mezcla} y ΔH_{mezcla} pueden ser positivos o negativos, dependiendo de la naturaleza de la interacción A–B en la disolución.

Como se indica en la Ecuación (9.41), el cambio de volumen en la mezcla no es generalmente cero. Por tanto, el volumen de una disolución no vendrá dado por

$$V_m^{ideal} = x_A V_{m,A}^* + (1 - x_A) V_{m,B}^* \tag{9.42}$$

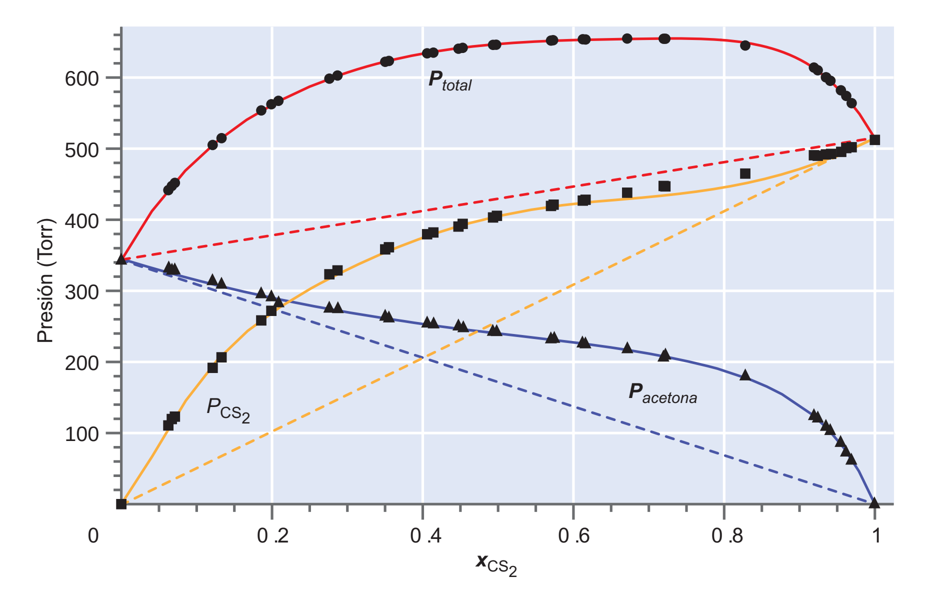


FIGURA 9.13
Se representan los datos de la Tabla 9.3 frente a x_{CS_2}. Las líneas de trazos muestran el comportamiento esperado si se obedeciera la ley de Raoult.

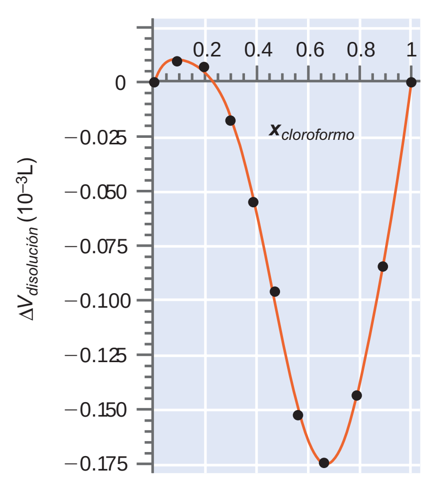


FIGURA 9.14
Desviaciones del volumen respecto del comportamiento esperado para 1 mol de una disolución ideal [Ecuación (9.42)] para el sistema acetona–cloroformo en función de la fracción molar de cloroformo.

como es de esperar para 1 mol de una disolución ideal, donde $V^*_{m,A}$ y $V^*_{m,B}$ son los volúmenes molares de las substancias puras A y B. La Figura 9.14 muestra para una disolución acetona–cloroformo $\Delta V_m = V_m^{real} - V_m^{ideal}$ en función de $x_{cloroformo}$. Nótese que ΔV_m puede ser positivo o negativo para esta disolución, dependiendo del valor de $x_{cloroformo}$. Las desviaciones de la idealidad son pequeñas, pero claramente evidentes.

La desviación del volumen del comportamiento ideal se puede comprender mejor definiendo el concepto de **cantidades molares parciales**. Este concepto se ilusra discutiendo el **volumen molar parcial**. El volumen de 1 mol de agua pura a 25°C es 18.1 cm^3. Sin embargo, si se añade 1 mol de agua a un volumen grande de una disolución de etanol–agua con $x_{H_2O} = 0.75$, el incremento de volumen de la disolución es sólo de 16 cm^3. Esto es así porque la estructura local que rodea a la molécula de agua en la disolución es más compacta que en el agua pura. El volumen molar parcial de un componente de una disolución se define como el cambio de volumen de la disolución si se añade 1 mol del componente a un volumen tan grande que la composición de la disolución se puede suponer constante. Este enunciado se expresa matemáticamente de la siguiente forma:

$$\bar{V}_1(P,T,n_1,n_2) = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{P,T,n_2} \tag{9.43}$$

Con esta definición, el volumen de una disolución binaria viene dado por

$$V = n_1\bar{V}_1(P,T,n_1,n_2) + n_2\bar{V}_2(P,T,n_1,n_2) \tag{9.44}$$

Nótese que debido a que el volumen molar parcial depende de la concentración de todos los componentes, lo mismo también es cierto para el volumen total.

Se pueden construir cantidades molares parciales para cualquier propiedad extensiva de un sistema (por ejemplo U, H, G, A y S). Las cantidades molares parciales (salvo el potencial químico, que es la energía de Gibbs molar parcial) se denotan usualmente mediante el símbolo correspondiente cubierto por una barra horizontal. El volumen molar parcial es función de P, T, n_1 y n_2 y $\bar{V}_i$ puede ser mayor o menor que el volumen molar de los componentes puros. Por tanto, el volumen de una disolución de dos líquidos miscibles puede ser mayor o menor que la suma de los volúmenes de los dos componentes puros de la disolución. La Figura 9.15 muestra los datos de los volúmenes molares parciales de acetona y cloroformo en una disolución

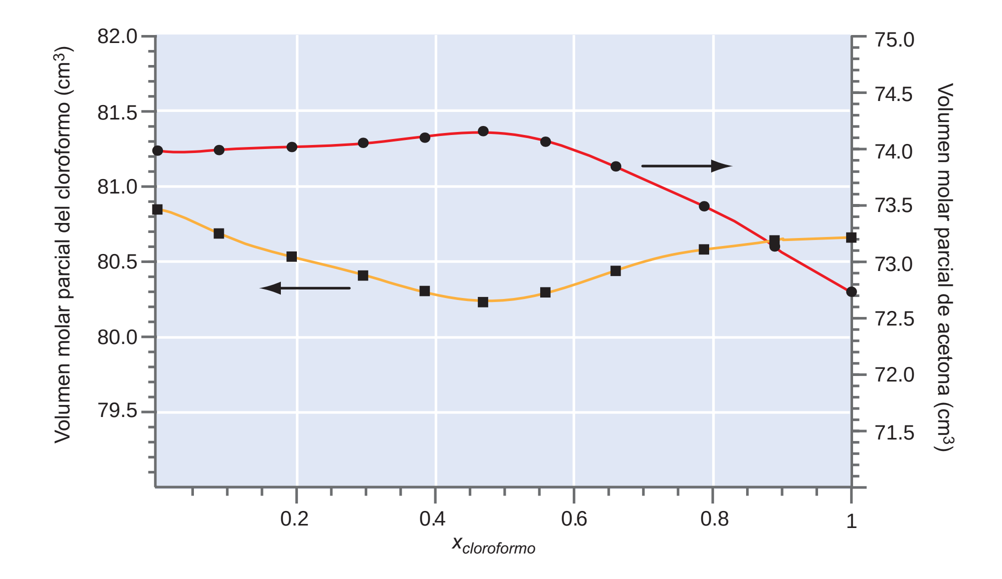


FIGURA 9.15
Volúmenes molares parciales del cloroformo (curva amarilla) y acetona (curva roja) en una disolución binaria cloroformo–acetona en función de $x_{cloroformo}$.

binaria de acetona–cloroformo a 298 K. Nótese que los cambios de los volúmenes molares parciales con la concentración son pequeños, pero no despreciables.

En la Figura 9.15, podemos ver que $\overline{V}_1$ aumenta si $\overline{V}_2$ disminuye y viceversa. Esto ocurre porque los volúmenes molares parciales están relacionados de la misma forma en que los potenciales químicos lo están en la ecuación de Gibbs–Duhem [Ecuación (9.22)]. En términos de los volúmenes molares parciales la ecuación de Gibbs–Duhem toma la forma

$$x_1 d\overline{V}_1 + x_2 d\overline{V}_2 = 0 \quad \text{o} \quad d\overline{V}_1 = -\frac{x_2}{x_1} d\overline{V}_2 \tag{9.45}$$

Por tanto, como se ve en la Figura 9.15, si $\overline{V}_2$ cambia en una cantidad $d\overline{V}_2$ dentro de un intervalo de concentración pequeño, $\overline{V}_1$ cambiará en el sentido opuesto. La ecuación de Gibbs–Duhem es aplicable tanto a las disoluciones ideales como a las reales.

9.10 Disoluciones diluidas ideales

Pese a que no existe un modelo simple que describa todas las disoluciones reales, hay una ley límite que merece discusión. En esta Sección, describimos el modelo de disolución diluída ideal, que proporciona una base útil para describir las propiedades de las disoluciones reales si son diluídas. Al igual que para una disolución ideal, en el equilibrio los potenciales químicos de un componente en las fases gas y disolución de una disolución real, son iguales. Como para una disolución ideal, el potencial químico de un componente en una disolución real se puede separar en dos términos, un potencial químico del estado estándar y un término que depende de la presión parcial.

$$\mu_i^{disolución} = \mu_i^* + RT \ln \frac{P_i}{P_i^*} \tag{9.46}$$

Recordamos que para una sustancia pura $\mu_i^*(\text{vapor}) = \mu_i^*(\text{líquido}) = \mu_i^*$. Como la disolución no es ideal $P_i \neq x_i P_i^*$.

En primer lugar consideremos el disolvente de una disolución binaria diluida. Para llegar a una ecuación para $\mu_i^{disoluc}$ que sea similar a la Ecuación (9.7) de una disolución ideal, definimos la actividad adimensional del disolvente, $a_{disolvente}$, como

$$a_{disolv} = \frac{P_{disolv}}{P_{disolv}^*} \tag{9.47}$$

Nótese que $a_{disolvente} = x_{disolvente}$ para una disolución ideal. Para una disolución no ideal, la actividad y la fracción molar están relacionadas a través del coeficiente de actividad γ_{disolv}, definido por

$$\gamma_{disolv} = \frac{a_{disolv}}{x_{disolv}} \tag{9.48}$$

El coeficiente de actividad cuantifica el grado en el que la disolución es no ideal. La actividad juega el mismo papel para un componente en una disolución que la fugacidad para los gases reales al expresar las desviaciones del comportamiento ideal. En ambos casos, el comportamiento ideal se observa en el límite apropiado, es decir, $P \to 0$ para el caso del gas, y $x_{soluto} \to 0$ para la disolución. En la medida en que no hay modelo a escala atómica que nos diga cómo calcular γ, lo veremos como un factor de corrección que expresa la inadecuación de nuestro modelo, más que como una cantidad fundamental. Como discutiremos en el Capítulo 10. Existe un modelo a escala atómica para las disoluciones diluidas de electrolitos.

¿Cómo está relacionado el potencial químico de un componente con su actividad? Combinando las Ecuaciones (9.46) y (9.47), se obtiene una relación válida para todos los componentes de una disolución real:

$$\mu_i^{disolución} = \mu_i^* + RT \ln a_i \tag{9.49}$$

La Ecuación (9.49) es central para describir las disoluciones reales. Es el punto de partida de las discusiones del resto de este Capítulo.

La discusión precedente centra su atención en el disolvente de una disolución diluida. Sin embargo, las disolución diluida ideal se define por las condiciones, $x_{soluto} \to 0$ y $x_{disolvente} \to 1$. Como el disolvente y el soluto se consideran en límites diferentes, usamos expresiones diferentes para relacionar la fracción molar de un componente y la presión parcial del componente sobre la disolución.

Consideremos la presión parcial de la acetona en función de x_{CS_2} mostrada en la Figura 9.16. Pese a que no obedece la ley de Raoult en el intervalo global de concentración, si lo hace en el límite $x_{acetona} \to 1$ y $x_{CS_2} \to 0$. En este límite, la molécula de acetona media en la superficie de la disolución, está rodeada por moléculas de acetona. Por tanto, en buena aproximación, $P_{acetona} = x_{acetona} P^*_{acetona}$ cuando $x_{acetona} \to 1$. Como la mayoría de las especies están definidas como disolventes, vemos que la ley de Raoult es obedecida por el disolvente de una disolución diluida. Este comportamiento límite también se observa en el CS_2 en el límite en el que es el disolvente, como se ve en la Figura 9.13.

Consideremos el límite opuesto en el que $x_{acetona} \to 0$. En este caso, la molécula de acetona promedio en la superficie de la disolución está rodeada de moléculas de CS_2. Por tanto, la molécula experimenta interacciones muy diferentes con sus vecinas respecto a si estuviera rodeada por moléculas de acetona. Por esta razón, $P_{acetona} \neq x_{acetona} P^*_{acetona}$ cuando $x_{acetona} \to 0$. Sin embargo, es aparente de la Figura 9.16 que $P_{acetona}$ también varía linealmente con $x_{acetona}$ en ese límite. En la siguiente ecuación se describe este comportamiento :

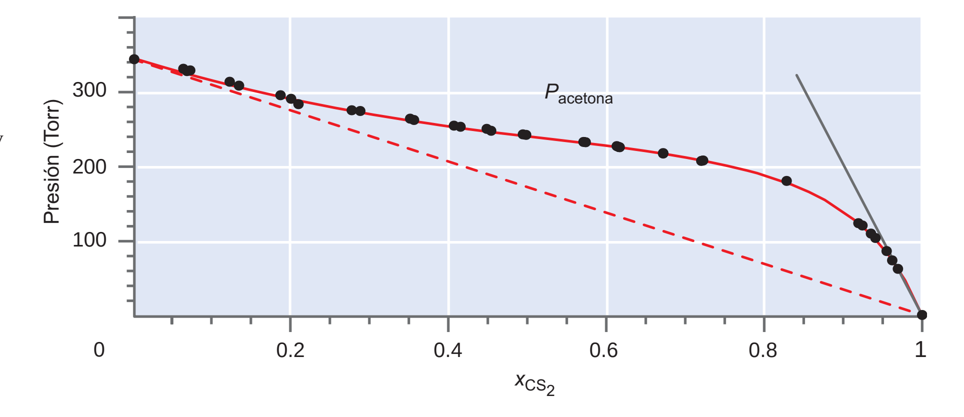


FIGURA 9.16
Representación de la presión parcial de la acetona tomada de la Tabla 9.3 en función de x_{CS_2}. Nótese que $P_{acetona}$ sigue la ley de Raoult cuando $x_{CS_2} \to 0$, y la ley de Henry cuando $x_{CS_2} \to 1$.

TABLA 9.4

Constantes de la ley de Henry para disoluciones acuosas próximas a 298 K

Sustancia	k_H (Tor)	k_H (bar)
Ar	2.80×10^7	3.72×10^4
C_2H_6	2.30×10^7	3.06×10^4
CH_4	3.07×10^7	4.08×10^4
CO	4.40×10^6	5.84×10^3
CO_2	1.24×10^6	1.65×10^3
H_2S	4.27×10^5	5.68×10^2
He	1.12×10^8	1.49×10^6
N_2	6.80×10^7	9.04×10^4
O_2	3.27×10^7	4.95×10^4

Fuente: Alberty, R. A., y Silbey, R. S., *Physical Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1992.

$$P_{acetona} = x_{acetona} k_H^{acetona} \text{ cuando } x_{acetona} \to 0 \tag{9.50}$$

Esta relación se conoce como **ley de Henry**, y la constante k_H se conoce como **constante de la ley de Henry**. El valor de la constante depende de la naturaleza del soluto y del disolvente y cuantifica el grado en el que ocurren las desviaciones de la ley de Raoult. Cuando la disolución se aproxima al comportamiento ideal, $k_H^i \to P_i^*$. Para los datos mostrados en la Figura 9.13, $k_H^{CS_2} = 2010$ Torr y $k_H^{acetona} = 1950$ Torr. Nótese que estos valores son sustancialmente mayores que las presiones de vapor de las sustancias puras, que son 512.3 y 343.8 Torr, respectivamente. Las constantes de la ley de Henry son menores que las presiones de vapor de las sustancias puras si el sistema exhibe desviaciones negativas de la ley de Raoult. Las constantes de la ley de Henry para disoluciones acuosas están relacionadas en la Tabla 9.4 para una serie de solutos.

Basados en estos resultados, se define la **disolución diluida ideal**. Una disolución diluida ideal es una disolución en la que el disolvente se describe usando la ley de Raoult y el soluto se describe usando la ley de Henry. Como muestran los datos de la Figura 9.13, las presiones parciales de las mezclas CS_2–acetona son consistentes con este modelo en cualquiera de los dos límites, $x_{acetona} \to 1$ o $x_{CS_2} \to 1$. En el primero de ellos, consideramos la acetona como disolvente y CS_2 como soluto. La acetona es el soluto y CS_2 es el disolvente en el segundo límite.

9.11 Definición de las actividades con respecto a los estados estándar

Las predicciones del modelo de disolución diluida ideal en el que el disolvente obedece la ley de Raoult y que el soluto obedece la ley de Henry no se cumplen en un amplio rango de concentraciones. El concepto de coeficiente de actividad introducido en la Sección 9.10 se usa para cuantificar estas desviaciones. Haciéndolo así, es útil definir las actividades de tal forma que la disolución se aproxime al comportamiento ideal en el límite de interés, que generalmente es $x_A \to 0$ o $x_A \to 1$. Con esta elección, la actividad se aproxima a la concentración y es razonable hacer el coeficiente de actividad igual a uno. Específicamente, $a_i \to x_i$ cuando $x_i \to 1$ para el disolvente y $a_i \to x_i$ cuando $x_i \to 0$ para el soluto. La razón de esta elección es que generalmente no se conocen los valores numéricos de los coeficientes de actividad. Eligiendo el estado estándar como se describe anteriormente se asegura que la concentración (dividida por la unidad de concentración para hacerla adimensional), que se mide fácilmente, es una buena aproximación a la actividad.

En la Sección 9.10 la actividad y el coeficiente de actividad para el disolvente en una disolución diluida ($x_{disolv} \to 1$) fueron definidos mediante las relaciones

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^*} \quad \text{y} \quad \gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \tag{9.51}$$

Como se muestra en la Figura 9.13, la actividad se aproxima a la unidad cuando $x_{disolvente} \to 1$. Nos referimos a una actividad calculada usando la Ecuación (9.51) como basada en un **estado estándar de la ley de Raoult**. El potencial químico del estado estándar en la ley de Raoult es μ_{disolv}^*, que es el potencial químico del disolvente puro.

Sin embargo, esta definición de la actividad y la elección del estado estándar no es óptima para el soluto a bajas concentraciones, porque el soluto obedece la ley de Henry en lugar de la ley de Raoult y, por tanto, el coeficiente de actividad diferirá apreciablemente de uno. En este caso,

$$\mu_{soluto}^{disolución} = \mu_{soluto}^* + RT \ln \frac{k_H^{soluto} x_{soluto}}{P_{soluto}^*} = \mu_{soluto}^{*H} + RT \ln x_{soluto} \text{ si } x_{soluto} \to 0 \tag{9.52}$$

El potencial químico del estado estándar es el valor del potencial químico cuando $x_i = 1$. Vemos que el potencial químico del estado estándar de la ley de Henry viene dado por

$$\mu_{soluto}^{*H} = \mu_{soluto}^* + RT \ln \frac{k_H^{soluto}}{P_{soluto}^*} \tag{9.53}$$

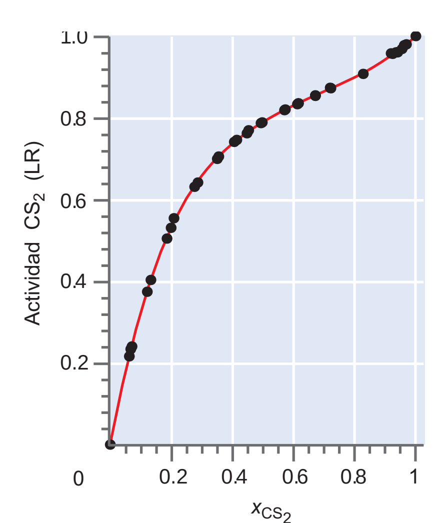
La actividad y el coeficiente de actividad basados en la ley de Henry se definen, respectivamente, por

$$a_i = \frac{P_i}{k_i^H} \quad \text{y} \quad \gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \tag{9.54}$$

Notemos que un soluto que tenga una pequeña presión de vapor todavía obedece la ley de Henry y lo referimos como soluto no volátil.

El **estado estándar de la ley de Henry** es un estado en la que el soluto puro tiene una presión de vapor $k_{H,soluto}$ en lugar de su valor real P^*_{soluto}. Es un estado hipotético que no existe. Recordemos que el valor $k_{H,soluto}$ se obtiene por extrapolación estrecho el intervalo de en el que se obedece la ley de Henry. Pese a que esta definición puede parecer peculiar, sólo de esta forma se puede asegurar que $a_{soluto} \to x_{soluto}$ y $\gamma_{soluto} \to 1$ cuando $x_{soluto} \to 0$. Reiteramos la razón de esta elección. Si se satisfacen las condiciones precedentes, la concentración (dividida por la unidad de concentración para hacerla adimensional) es igual, en buena aproximación, a la actividad. Por tanto, se puede calcular la constante de equilibrio sin disponer de valores numéricos de los coeficientes de actividad. Resaltamos la diferencia entre los estados estándar de la ley de Raoult y de la ley de Henry porque son los potenciales químicos del estado estándar μ^*_{soluto} y μ^{*H}_{soluto} los que se usan para calcular ΔG° y las constantes de equilibrio termodinámico, K. Distintas elecciones de estados estándar dan lugar a diferentes valores numéricos de K. El potencial químico estándar μ^{*H}_{soluto} se refiere al hipotético estado estándar en el que $x_{soluto} = 1$ y cada especie de soluto está en un entorno característico de la disolución infinitamente diluída.

Consideremos una situación peor definida. Para disoluciones en las que los componentes son miscibles en todas las proporciones, tales como el sistema CS_2–acetona, se pueden definir el estado estándar de la ley de Raoult o la de Henry, como mostraremos con un simple cálculo en los Problemas Ejemplo 9.8 y 9.9. Este es el caso porque no hay una elección única del estado estándar para el intervalo entero de concentración de dicho sistema. Los valores numéricos de las actividades y los coeficientes de actividad diferirán, dependiendo de si se usan los estados estándar de la ley de Raoult o de Henry.



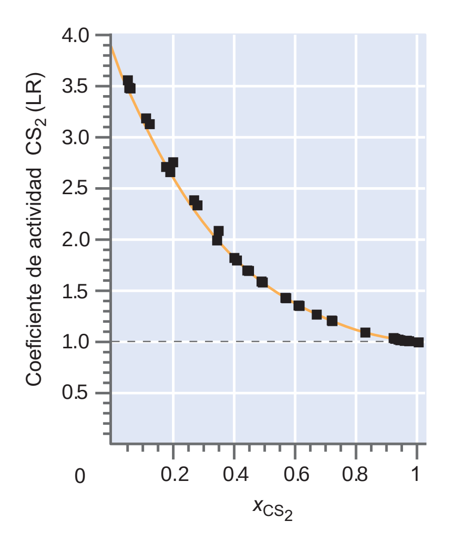


FIGURA 9.17
Actividad y coeficiente de actividad de CS_2 en una disolución CS_2–acetona, basadas en el estado estándar de la ley de Raoult, en función de x_{CS_2}.

PROBLEMA EJEMPLO 9.8

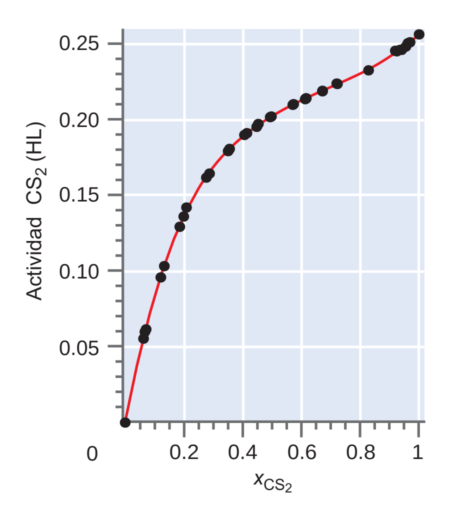
Calcule la actividad y el coeficiente de actividad del CS_2 a $x_{CS_2} = 0.3502$ usando los datos de la Tabla 9.3. Suponga el estado estándar de la ley de Raoult.

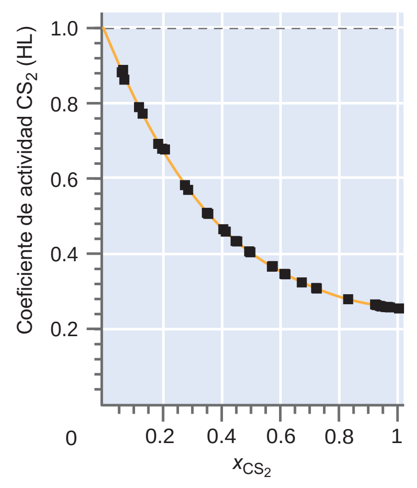
Solución

$$a^R_{CS_2} = \frac{P_{CS_2}}{P^*_{CS_2}} = \frac{358.3\,\text{Torr}}{512.3\,\text{Torr}} = 0.6994$$

$$\gamma^R_{CS_2} = \frac{a^R_{CS_2}}{x_{CS_2}} = \frac{0.6994}{0.3502} = 1.997$$

La actividad y los coeficientes de actividad del CS_2 dependen de la concentración. En la Figura 9.17 se muestran los resultados calculados como en el Problema Ejemplo 9.2 usando el estado estándar de la ley de Raoult en función de x_{CS_2}. Para esta disolución, $\gamma^R_{CS_2} > 1$ en todos los valores de concentración en los que $x_{CS_2} < 1$. Nótese que $\gamma^R_{CS_2} \to 1$ cuando $x_{CS_2} \to 1$ como requiere el modelo. En la Figura 9.18 se muestran la actividad y los coeficientes de actividad del CS_2 usando el estado estándar de la ley de Henry en función de x_{CS_2}. Para esta disolución, $\gamma^H_{CS_2} < 1$ para todos los valores de la concentración en los que $x_{CS_2} > 0$. Nótese que $\gamma^H_{CS_2} \to 1$ cuando $x_{CS_2} \to 0$ como requiere el modelo. ¿Cuál de esos dos posibles estados estándar elegimos? Sólo hay una buena respuesta a esta pregunta en los límites $x_{CS_2} \to 0$ o $x_{CS_2} \to 1$. Para concentraciones intermedias, se puede usar cualquier estado estándar.





FIGURAE 9.18
Actividad y coeficiente de actividad para en función de x_{CS_2}. CS_2 en una disolución CS_2–acetona basada en el estado estándar de la ley de Henry.

PROBLEMA EJEMPLO 9.9

Calcule la actividad y el coeficiente de actividad de CS_2 a $x_{CS_2} = 0.3502$ usando los datos de la Tabla 9.3. Suponga un estado estándar de la ley de Henry.

Solución

$$a_{CS_2}^H = \frac{P_{CS_2}}{k_{H,CS_2}} = \frac{358.3\,\text{Torr}}{2010\,\text{Torr}} = 0.1783$$

$$\gamma_{CS_2}^H = \frac{a_{CS_2}^H}{x_{CS_2}} = \frac{0.1783}{0.3502} = 0.5090$$

El estado estándar de la ley de Henry precisamente discutido está definido con respecto a la concentración medida en unidades de fracción molar. Esta escala no es particularmente conveniente, y es por ello que en los experimentos de laboratorio se usan la molaridad o la molalidad. La fracción molar del soluto se puede convertir a la escala de molalidad diviendo la primera expresión de la Ecuación 9.55 por $n_{disolvente} M_{disolvente}$:

$$x_{soluto} = \frac{n_{soluto}}{n_{disolv} + n_{soluto}} = \frac{m_{soluto}}{\frac{1}{M_{disolv}} + m_{soluto}} \tag{9.55}$$

donde m_{soluto} es la molalidad del soluto, y M_{disolv} es la masa molecular del disolvente en kg mol^{-1}. Vemos que $m_{soluto} \to x/M_{disolv}$ cuando $x \to 0$. Usando la molalidad como unidad de concentración, la actividad y el coeficiente de actividad del soluto vienen definidos por

$$a_{soluto}^{molalidad} = \frac{P_{soluto}}{k_H^{molalidad}} \quad \text{con} \quad a_{soluto}^{molalidad} \to m_{soluto} \quad \text{si} \quad m_{soluto} \to 0 \ \text{y} \tag{9.56}$$

$$\gamma_{soluto}^{molalidad} = \frac{a_{soluto}^{molalidad}}{m_{soluto}} \ \text{con} \ \gamma_{soluto}^{molalidad} \to 1 \ \text{si} \ m_{soluto} \to 0 \tag{9.57}$$

Las constantes de la ley de Henry y los coeficientes de actividad determinados en la escala de fracción molar se deben recalcular para describir una disolución caracterizada por su molalidad o molaridad, como se muestra en el Problema Ejemplo 9.10. Se pueden efectuar conversiones similares si la concentración de la disolución se expresa en términos de la molalidad.

¿Cuál es el estado estándar si se usa la concentración en lugar de la fracción molar? El estado estándar en este caso es el estado hipotético en el que una disolución que es 1.0 molar (o 1.0 molal) en la concentración del soluto obedece la ley de Henry. Es un estado hipotético porque a esta concentración se observan desviaciones sustanciales de la ley de Henry. Pese a que esta definición puede parecer peculiar a primera vista, sólo de esta forma se puede asegurar que la actividad llege a ser igual a la molaridad (o molalidad), y el coeficiente de actividad se aproxime a uno, cuando la concentración del soluto tienda a cero.

PROBLEMA EJEMPLO 9.10

a. Deduzca una ecuación general, válida para disoluciones diluidas, relacionando las constantes de la ley de Henry del soluto en las escalas de fracción molar y molaridad.

b. Determine las constantes de la ley de Henry para acetona en la escala de molaridad. Use los resultados de las constantes de la ley de Henry en la escala de fracción molar citada en la Sección 9.10. La densidad de la acetona es 789.9 g L^{-1}.

Solución

a. Usamos el bímbolo c_{soluto} para designar la molaridad del soluto, y c° para indicar una concentración 1 molar .

$$\frac{dP}{d\left(\frac{c_{soluto}}{c^\circ}\right)} = \frac{dP}{dx_{soluto}} \frac{dx_{soluto}}{d\left(\frac{c_{soluto}}{c^\circ}\right)}$$

Para evaluar esta ecuación, debemos determinar

$$\frac{dx_{soluto}}{d\left(\frac{c_{soluto}}{c^\circ}\right)}$$

$$x_{soluto} = \frac{n_{soluto}}{n_{soluto} + n_{disolv}} \approx \frac{n_{soluto}}{n_{disolv}} = \frac{n_{soluto} M_{disolv}}{V_{disolución}\rho_{disolución}} = c_{soluto} \frac{M_{disolv}}{\rho_{disolución}}$$

Por tanto,

$$\frac{dP}{d\left(\frac{c_{soluto}}{c^\circ}\right)} = \frac{c^\circ M_{disolv}}{\rho_{disolución}} \frac{dP}{dx_{soluto}}$$

b. $$\frac{dP}{d\left(\frac{c_{soluto}}{c^\circ}\right)} = \frac{1 \text{ mol L}^{-1} \times 58.08 \text{ g mol}^{-1}}{789.9 \text{ g L}^{-1}} \times 1950 \text{ Torr} = 143.4 \text{ Torr}$$

Las propiedades coligativas para una disolución ideal discutidas en la Secciones 9.7 y 9.8 se refieren a las propiedades del disolvente en una disolución diluida. En este caso se aplica el estado estándar de la ley de Raoult y en una disolución diluida ideal se pueden usar las Ecuaciones (9.32), (9.34) y (9.40) con las actividades reeemplazando a las concentraciones:

$$\Delta T_f = -K_f \gamma m_{soluto} \quad (9.58)$$
$$\Delta T_b = K_b \gamma m_{soluto}$$
$$\pi = \gamma c_{soluto} RT$$

Los coeficientes de actividad se definen respecto a la molalidad para la elevación del punto de ebullición ΔT_b y la disminución del punto de congelación ΔT_f, y con respecto a la molaridad para la presión osmótica π. Las Ecuaciones (9.58) proporcionan una forma útil de determinar los coeficientes de actividad como se muestra en el Problema Ejemplo 9.11.

PROBLEMA EJEMPLO 9.11

Se disuelven 24.0 g de un soluto no volátil de peso molecular 241 g mol^{-1} en 500 g de agua. La disminución del punto de congelación observada es 0.359°C. Calcule el coeficiente de actividad del soluto.

Solución

$$\Delta T_f = -K_f \gamma m_{soluto}; \quad \gamma = -\frac{\Delta T_f}{K_f m_{soluto}}$$

$$\gamma = \frac{0.359 \text{ K}}{1.86 \text{ K kg mol}^{-1} \times \frac{24.0}{241 \times 0.500} \text{ mol kg}^{-1}} = 0.969$$

9.12 Ley de Henry y solubilidad de gases en disolventes

El modelo de disolución diluida ideal se puede aplicar a la solubilidad de los gases en disolventes líquidos. Un ejemplo de este tipo de equilibrio en disolución es la cantidad

de N_2 absorbido por el agua a nivel del mar, considerado en el Problema Ejemplo 9.12. En este caso, uno de los componentes de la disolución es un líquido y el otro un gas. El equilibrio de interés entre la fase disolución y la vapor es

$$N_2(\text{acuoso}) \rightleftarrows N_2(\text{vapor}) \tag{9.59}$$

El potencial químico del N_2 disuelto viene dado por

$$\mu_{N_2}^{disolución} = \mu_{N_2}^{*H}(\text{vapor}) + RT \ln a_{soluto} \tag{9.60}$$

En este caso, la elección apropiada es un estado estándar de la ley de Henry, porque el nitrógeno es escasamente soluble en agua. La fracción molar de N_2 en disolución, x_{N_2}, viene dada por

$$x_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{N_2} + n_{H_2O}} \approx \frac{n_{N_2}}{n_{H_2O}} \tag{9.61}$$

La cantidad de gas disuelto viene dada por

$$n_{N_2} = n_{H_2O} x_{N_2} = n_{H_2O} \frac{P_{N_2}}{k_H^{N_2}} \tag{9.62}$$

El Problema Ejemplo 9.12 muestra cómo se usa la Ecuación (9.62) para modelar la disolución de un gas en un líquido.

PROBLEMA EJEMPLO 9.12

El humano medio, con un peso corporal de 70 kg, tiene un volumen de sangre de 5.00 L. La constante de la ley de Henry para la solubilidad de N_2 en H_2O es 9.04×10^4 bar a 298 K. Suponga que este es el valor de la constante de la ley de Henry para la sangre y la densidad de la misma es de 1.00 kg L^{-1}.

a. Calcule el número de moles de nitrógeno absorbido por dicha cantidad de sangre en aire de composición 80% N_2 a nivel del mar, donde la presión es de 1 bar, y a la presión de 50 bares.
b. Suponga que a un buzo acomodado a respirar aire comprimido a una presión de 50 bar se le lleva de repente a nivel del mar. ¿Qué volumen de N_2 gas se libera como burbujas en el flujo sanguíneo del buzo?

Solución

a. $$n_{N_2} = n_{H_2O} \frac{P_{N_2}}{k_H^{N_2}}$$
$$= \frac{5.0 \times 10^3 \text{g}}{18.02 \text{ g mol}^{-1}} \times \frac{0.80 \text{ bar}}{9.04 \times 10^4 \text{ bar}}$$
$$= 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol a 1 bar de presión}$$

A 50 bar, $n_{N_2} = 50 \times 2.5 \times 10^{-3}$ mol $= 0.125$ mol.

b. $$V = \frac{nRT}{P}$$
$$= \frac{(0.125 \text{ mol} - 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}) \times 8.314 \times 10^{-2} \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{1.00 \text{ bar}}$$
$$= 3.1 \text{ L}$$

Los síntomas inducidos al liberarse el aire en el flujo sanguíneo son conocidos por los que bucean. El volumen de N_2 calculado es mucho mayor que el necesario para causar la formación de trombos arteriales debidos a embolias de burbujas de gas.

9.13 Equilibrio químico en disoluciones

El concepto de actividad se puede usar para expresar la constante de equilibrio termodinámico en términos de las actividades en las disoluciones reales. Consideremos una reacción entre solutos en disolución. En el equilibrio, debe cumplirse la siguiente relación:

$$\left(\sum_j v_j \mu_j (\text{disolución})\right)_{equilibrio} = 0 \tag{9.63}$$

donde el subíndice establece que los potenciales químicos individuales se deben evaluar en condiciones de equilibrio. Cada uno de los potenciales químicos de la Ecuación (9.63) se puede expresar en términos de un potencial químico estándar y un término dependiente de la concentración. Suponemos un estado estándar de la ley de Henry para cada soluto. La Ecuación (9.63) toma la forma

$$\sum_j v_j \mu_j^{*H}(\text{disolución}) + RT \sum_j \ln(a_i^{eq})^{v_j} = 0 \tag{9.64}$$

Usando la relación entre la energía de Gibbs y el potencial químico, la ecuación previa puede escribirse en la forma

$$\Delta G^\circ_{reacción} = -RT \sum_j \ln(a_i^{eq})^{v_j} = -RT \ln K \tag{9.65}$$

La constante de equilibrio en términos de las actividades viene dada por

$$K = \prod_i (a_i^{eq})^{v_j} = \prod_i (\gamma_i^{eq})^{v_j} \left(\frac{c_i^{eq}}{c^\circ}\right)^{v_j} \tag{9.66}$$

donde el símbolo Π indica que los términos que siguen están multiplicados entre sí. Esta constante de equilibrio es fundamental en el equilibrio termodinámico de todos los sistemas. Se puede ver como una generalizadión de K_P, definida en la Ecuación (9.67). La constante de equilibrio K definida por la Ecuación (9.66) se puede aplicar al equilibrio entre gases, líquidos, especies disueltas y sólidos. Para gases, las fugacidades divididas por f° (*véase* Sección 7.5) son las actividades.

Para obtener un valor numérico de K, debe conocerse la energía de reacción de Gibbs del estado estándar $\Delta G^\circ_{reacción}$. Como en las reacciones en fase gas, la $\Delta G^\circ_{reacción}$ debe determinarse experimentalmente. Esto puede hacerse midiendo las actividades individuales de las especies en disolución y calculando K a partir de estos resultados. Después de determinar una serie de $\Delta G^\circ_{reacción}$ para diferentes reacciones, se pueden combinar para calcular $\Delta G^\circ_{reacción}$ para otras reacciones, como se discutió para las entalpías de reacción en el Capítulo 4. Debido a las interacciones significativas entre los solutos y el disolvente, los valores de K dependen de la naturaleza del disolvente y para las disoluciones de electrolitos que se discuten en el Capítulo 10, adicionalmente dependen de la fuerza iónica.

Se puede definir la constante de equilibrio en términos de molaridades y molalidades partiendo de la Ecuación (9.66) y haciendo todos los coeficientes de actividad iguales a uno. Es lo más indicado para una disolución diluída de un no electrolito, usando un estado estándar de la ley de Henry:

$$K = \prod_i (\gamma_i^{eq})^{v_j} \left(\frac{c_i^{eq}}{c^\circ}\right)^{v_j} \approx \prod_i \left(\frac{c_i^{eq}}{c^\circ}\right)^{v_j} \tag{9.67}$$

PROBLEMA EJEMPLO 9.13

a. Escriba la constante de equilibrio para la reacción $N_2(aq, m) \leftrightarrow N_2(g, P)$ en términos de actividades a 25°C, donde m es la molaridad de $N_2(aq)$.

b. Haciendo las aproximaciones adecuadas, convierta la constante de equilibrio de la parte (a) en una en términos de la molaridad y la presión solamente.

Solución

a. $$K = \prod_i (a_i^{eq})^{v_j} = \prod_i (\gamma_i^{eq})^{v_j} \left(\frac{c_i^{eq}}{c^\circ}\right)^{v_j} = \frac{\left(\frac{\gamma_{N_2,g} P}{P^\circ}\right)}{\left(\frac{\gamma_{N_2,aq} m}{m^\circ}\right)}$$

$$= \frac{\gamma_{N_2,g}}{\gamma_{N_2,aq}} \frac{\left(\frac{P}{P^\circ}\right)}{\left(\frac{m}{m^\circ}\right)}$$

b. Usando un estado estándar de la ley de Henry para el N_2, disuelto $\gamma_{N_2,aq} \approx 1$, porque la concentración es muy baja. Similarmente, como el N_2 se comporta como un gas ideal hasta presiones muy altas a 25°C, $\gamma_{N_2,g} \approx 1$. Por tanto,

$$K \approx \frac{\left(\frac{P}{P^\circ}\right)}{\left(\frac{m}{m^\circ}\right)}$$

Nótese que en este caso, la constante de equilibrio es simplemente la constante de la ley de Henry en términos de la molaridad.

Los valores numéricos de la constante de equilibrio termodinámico adimensional dependen de la elección de los estados estándar del componente implicado en la reacción. Lo mismo es cierto para $\Delta G^\circ_{reacción}$. Por tanto, es esencial saber qué estado estándar se ha supuesto antes de usar una constante de equilibrio. Los coeficientes de actividad de la mayoría de solutos neutros están próximos a uno, con la elección apropiada del estado estándar. Por tanto, los ejemplos de cálculo de equilibrios químicos usando actividades se difieren hasta que se hayan discutido las disoluciones de electrolitos en el Capítulo 10. Para tales disoluciones, γ_{soluto} difieren sustancialmente de la unidad, incluso en disoluciones diluidas.

Vocabulario

actividad
cantidades molares parciales
coeficiente de actividad
composición media
constante de la ley de Henry
destilación fraccionada
diagrama presión–composición media
diagrama temperatura–composición
disminución del punto de congelación
disolución diluida ideal
disolución ideal
disolvente
ecuación de Gibbs–Duhem
ecuación de van't Hoff
elevación del punto de ebullición
estado estándar de la ley de Henry
estado estándar de la ley de Raoult
ley de Henry
ley de Raoult
ley límite
línea de reparto
membrana semipermeable
ósmosis
presión osmótica
propiedades coligativas
regla de la palanca
soluto
volumen molar parcial

Cuestiones sobre conceptos

C9.1 Usando la forma diferencial de G, $dG = VdP - SdT$, si $\Delta G_{mezcla} = nRT\sum_i x_i \ln x_i$, entonces $\Delta H_{mezcla} = \Delta V_{mezcla} = 0$.

C9.2 Para una sustancia pura, las fases líquida y gas solamente pueden coexistir para un único valor de la presión

a una temperatura dada. ¿Es este también el caso de una disolución ideal de dos líquidos volátiles?

Q9.3 La destilación fraccionada de una mezcla líquida binaria particular deja en el fondo un líquido que consta de ambos componentes cuya composición no cambia con la ebullición del líquido. ¿Este comportamiento es característico de un azeótropo de punto de ebullición máximo o mínimo?

Q9.4 ¿Por qué la magnitud de la elevación del punto de ebullición es menor que la depresión del punto de congelación?

Q9.5 ¿Por qué se prefiere como estado estándar del disolvente en una disolución diluída ideal el estado estándar de la ley de Raoult? ¿Por qué se prefiere como estado estándar del soluto el estado estándar de la ley de Henry? ¿Hay un estado estándar preferido para la disolución en la que $x_{disolvente} = x_{soluto} = 0.5$?

Q9.6 ¿Sufre una ballena los síntomas de la descompresión cuando bucea en la profundidad del océano y vuelve a la superficie? Responda esta pregunta considerando la probabilidad de que un buceador tenga la enfermedad de la descompresión si bucea y vuelve a la superficie con el pulmón lleno de aire, en lugar de respirar aire durante el tiempo que permanece en el punto más profundo del buceo.

Q9.7 El enunciado "El punto de ebullición de una mezcla líquida típica se puede reducir en aproximadamente 100°C si se reduce la presión de 760 a 20 Torr" se encuentra en la Sección 9.4. ¿Qué figura(s) del Capítulo 8 se pueden identificar que soportan este enunciado en un sentido cualitativo?

Q9.8 Explique por qué los químicos que trabajan en términos cuantitativos usando disoluciones líquidas prefieren expresar la concentración en términos de molalidad en lugar de molaridad.

Q9.9 Explique la utilidad de una línea de reparto en un diagrama de fases *P–Z* como el de la Figura 9.4.

Q9.10 Explique por qué las propiedades coligativas dependen sólo de la concentración y no de la identidad de la molécula.

Problemas

P9.1 A 303 K, la presión de vapor del benceno es 118 Torr y la del ciclohexano es 122 Torr. Calculer la presión de vapor de una disolución para la que $x_{benceno} = 0.25$ suponiendo su comportamiento ideal.

P9.2 Un volumen de 5.50 L de aire se hace burbujear en tolueno líquido a 298 K, reduciendo así la masa de tolueno en el recipiente en 2.38 g. Suponiendo que el aire que emerge del recipiente está saturado de tolueno, determine la presión de vapor del tolueno a esta temperatura.

P9.3 Se forma una disolución ideal mezclando los líquidos A y B a 298 K. La presión de vapor de A puro es 180 Torr y la de B puro es 82.1 Torr. Si la fracción molar de A en el vapor es 0.450, ¿Cuál es la fracción molar de A en la disolución?

P9.4 A y B forman una disolución ideal. A la presión total de 0.900 bar, $y_A = 0.450$ y $x_A = 0.650$. Usando esta información, calcule la presión de vapor de A y B puros.

P9.5 A y B forman una disolución ideal a 298K con $x_A = 0.600$, $P_A^* = 105$ Torr y $P_B^* = 63.5$ Torr.

a. Calcule las presiones parciales de A y B en la fase gas.

b. Se saca una porción de la fase gas y se condensa en un contenedor separado.

Calcule las presiones parciales de A y B en equilibrio con esta muestra líquida a 298 K.

P9.6 Las presiones de vapor del 1-bromobutano y 1-clorobutano se pueden expresar en la forma

$$\ln\frac{P_{bromo}}{\text{Pa}} = 17.076 - \frac{1584.8}{\frac{T}{\text{K}} - 111.88}$$

y

$$\ln\frac{P_{cloro}}{\text{Pa}} = 20.612 - \frac{2688.1}{\frac{T}{\text{K}} - 55.725}$$

Suponiendo el comportamiento de disolución ideal, calcule x_{bromo} e y_{bromo} a 300.0 K y una presión total de 8741 Pa.

P9.7 Suponga que 1-bromobutano y 1-clorobutano forman una disolución ideal. A 273 K, $P_{cloro}^* = 3790$ Pa y $P_{bromo}^* = 1394$ Pa. Cuando solamente hay presente una muestra del líquido a 273 K $y_{cloro} = 0.75$.

a. Calcule la presión total por encima de la disolución.

b. Calcule la fracción molar de 1-clorobutano en la disolución.

c. ¿Qué valor debería tener z_{cloro} para que hubieran 4.86 moles de líquido y 3.21 moles de gas a una presión total igual a la del apartado (a)? [Nota: esta composición es diferente a la del apartado (a).]

P9.8 Se forma una disolución ideal a 298 K de los líquidos volátiles A y B, para los que P_A^* 5125 Torr y $P_B^* = 46.3$ Torr. Como la presión se reduce a partir de 450 Torr, el primer vapor se observa a la presión de 70.0 Torr. Calcule x_A.

P9.9 A −47°C, la presión de vapor del bromuro de etilo es 10.0 Torr y la del cloruro de etilo es 40.0 Torr. Suponga que la disolución es ideal. Suponga que hay solamente trazas de líquido presente y que la fracción molar del cloruro de etilo en el vapor es 0.80 y responda a estas cuestiones:

a. ¿Cuál es la presión total y la fracción molar del cloruro de etilo en el líquido?

b. Si hay 5.00 moles de líquido y 3.00 moles de vapor presentes a la misma presión como en la parte (a), ¿Cuál es la composición total del sistema?

P9.10 A –31.2°C, el propano puro y el n-butano tienen presiones de vapor de 1200 y 200 Torr, respectivamente.

a. Calcule la fracción molar de propano en la mezcla líquida, que hierve a 231.2°C a una presión de 760 Torr.

b. Calcule la fracción molar de propano en el vapor que está en equilibrio con el líquido del apartado (a).

P9.11 En una disolución ideal de A y B, 3.50 moles están en la fase líquida y 4.75 moles están en la fase gaseosa. La composición global del sistema es $Z_A = 0.300$ y $x_A = 0.250$. Calcule y_A.

P9.12 Dadas las presiones de vapor de los líquidos puros y la composición global del sistema, ¿cuáles son los límites superior e inferior de la presión entre los que coexisten líquido y vapor en una disolución ideal?

P9.13 A 39.9°C, una disolución de etanol ($x_1 = 0.9006$, $P_1^* = 130.4$ Torr) e isooctano ($P_2^* = 43.9$ Torr) forman una fase vapor con $y_1 = 0.6667$ a una presión total de 185.9 Torr.

a. Calcule la actividad y el coeficiente de actividad de cada componente.

b. Calcule la presión total quue tendría la disolución si fuera ideal.

P9.14 Ratcliffe y Chao [*Canadian Journal of Chemical Engineering* 47, (1969), 148] obtuvieron los siguientes resultados tabulados para la variación de la presión total sobre una disolución de isopropanol ($P_1^* = 1008$ Torr) y *n*-decano ($P_2^* = 48.3$ Torr) en función de la fracción molar de *n*-decano en las fases disolución y vapor. Usando estos datos, calcule los coeficientes de actividad para ambos componentes usando un estado estándar de la ley de Raoult.

P (Torr)	x_2	y_2
942.6	0.1312	0.0243
909.6	0.2040	0.0300
883.3	0.2714	0.0342
868.4	0.3360	0.0362
830.2	0.4425	0.0411
786.8	0.5578	0.0451
758.7	0.6036	0.0489

P9.15 A 39.9°C, la presión de vapor del agua es 55.03 Torr (componente A) y la del metanol (componente B) es 255.6 Torr. Usando los datos de la siguiente tabla, calcule la actividad y coeficientes de actividad para ambos componentes, usando un estado estándar de la ley de Raoult.

x_A	y_A	*P* (Torr)
0.0490	0.0175	257.9
0.3120	0.1090	211.3
0.4750	0.1710	184.4
0.6535	0.2550	156.0
0.7905	0.3565	125.7

P9.16 Las presiones parciales de Br_2 sobre una disolución conteniendo CCl_4 como disolvente a 25°C se relacionan en la siguiente tabla en función de la fracción molar de Br_2 en la disolución [G. N. Lewis and H. Storch, *J. American Chemical Society* 39 (1917), 2544]. Use estos datos y un método gráfico para determinar la constante de la ley de Henry para el Br_2 en CCl_4 a 25°C.

x_{Br_2}	*P* (Torr)	x_{Br_2}	*P* (Torr)
0.00394	1.52	0.0130	5.43
0.00420	1.60	0.0236	9.57
0.00599	2.39	0.0238	9.83
0.0102	4.27	0.0250	10.27

P9.17 Los datos del Problema P9.16 se pueden expresar en términos de la molalidad en lugar de la fracción molar del Br_2. Use los datos de la siguiente tabla y un método gráfico para determinar la constante de la ley de Henry para el Br_2 en CCl_4 a 25°C en términos de molalidad.

m_{Br_2}	*P* (Torr)	m_{Br_2}	*P* (Torr)
0.026	1.52	0.086	5.43
0.028	1.60	0.157	9.57
0.039	2.39	0.158	9.83
0.067	4.27	0.167	10.27

P9.18 Los volúmenes molares parciales del etanol en una disolución con $x_{H_2O} = 0.60$ a 25°C son 17 y 57 $cm^3 mol^{-1}$, respectivamente. Calcule el cambio de volumen cuando se mezcla suficiente etanol con 2 moles de agua, para dar esta concentración. Las densidades del agua y etanol son 0.997 y 0.7893 g cm^{-3}, respectivamente, a esta temperatura.

P9.19 Se prepara una disolución disolviendo 32.5 g de un soluto no-volátil en 200 g de agua. La presión de vapor sobre de la disolución 21.85 Torr y la presión de vapor del agua pura es 23.76 Torr a la misma temperatura. ¿Cuál es el peso molecular del soluto?

P9.20 El calor de fusión del agua es 6.008×10^3 J mol^{-1} en su punto de fusión normal de 273.15 K. Calcule la constante de depresión del punto de congelación K_f.

P9.21 La disolución de 5.25 g de una sustancia en 565 g de benceno a 298 *K* aumenta el punto de ebullición en 0.625°C. Sabiendo que $K_f = 5.12$ K kg mol^{-1}, $K_b = 2.53$ K kg mol^{-1} y la densidad del benceno es 876.6 kg m^{-3}. Calcule la disminución del punto de congelación, la ratio de la presión de vapor sobre de la disolución con respecto al disolvente puro, la presión osmótica y el peso molecular del soluto. $P_{benceno}^* = 103$ Torr a 298 *K*.

P9.22 Una muestra de 1.25 g glucosa ($C_6H_{12}O_6$) se sitúa en un tubo de test de radio 1.00 cm. El fondo del tubo test es una membrana que es semipermeable al agua. El tubo se sumerge parcialmente en un recipiente con agua a 298 K de forma que el fondo del tubo test está sólo ligeramente por debajo del nivel del agua en el recipiente. La densidad del agua a esta temperatura es 997 kg m^{-3}. Después de alcanzar el equilibrio, ¿cuál es la altura del nivel del agua en el tubo por encima del vaso? ¿Cuál es el valor de la presión osmótica? Puede ser de utilidad la aproximación $\ln(1/1+x) \approx -x$.

P9.23 La presión osmótica de una sustancia desconocida se mide a 298 K. Determine el peso molecular si la

concentración de esta sustancia es 25.5 kg m^{-3} y la presión osmótica es 4.50×10^4 Pa. La densidad de la disolución es 997 kg m^{-3}.

P9.24 Se forma una disolución diluída ideal disolviendo el soluto A en el disolvente B. Escriba las expresiones equivalentes a las Ecuaciones (9.9) hasta (9.13) para este caso.

P9.25 Se prepara una disolución con 184.2 g de etanol y 108.1 g de H_2O. Si el volumen de la disolución es 333.4 cm^3 y el volumen molar parcial de H_2O es 17.0 cm^3, ¿cuál es el volumen molar parcial de etanol en esas condiciones?

P9.26 Calcule la solubilidad de H_2S en 1 L de agua si su presión aobrede la disolución es 3.25 bar. La densidad del agua a esta temperatura es 997 kg m^{-3}.

P9.27 Las densidades del agua pura y el etanol son 997 y 789 kg m^{-3}, respectivamente. Los volúmenes molares parciales de etanol y el agua en una disolución con $x_{etanol} = 0.20$ son 55.2 y 17.8×10^{-3} L mol^{-1}, respectivamente. Calcule el cambio en el volumen relativo de los componentes puros cuando se prepara 1.00 L de una disolución con $x_{etanol} = 0.20$.

P9.28 A una temperatura dada, una disolución no ideal de componentes volátiles A y B tiene una presión de vapor de 832 Torr. Para esta disolución, $y_A = 0.404$. Además $x_A = 0.285$, $P_A^* = 591$ Torr y $P_B^* = 503$ Torr. Calcule la actividad y el coeficiente de actividad de A y B.

P9.29 Calcule la actividad y el coeficiente de actividad para el CS_2 a $x_{CS_2} = 0.7220$ usando los datos de la Tabla 9.3 para cada uno de los estados estándar de la ley de Raoult y de la ley de Henry.

P9.30 A altitudes elevadas, los montañeros no pueden absorber una cantidad suficiente de O_2 en sus flujos sanguíneos para mantener un nivel de actividad elevado. A una presión de 1 bar, la sangre está típicamente saturada al 95% de O_2 pero a 18,000 pies, donde la presión es de 0.50 bar, el correspondiente grado de saturación es 71%. Suponiendo que la constante de la ley de Henry para la sangre es la misma que para el agua, calcule la cantidad de O_2 disuelto en 1.00 L de sangre para presiones de 1 bar y 0.500 bar. El aire contiene un 20.99% O_2 en volumen. Suponga que la densidad de la sangre es 998 kg m^{-3}.

CAPÍTULO 10

Disoluciones de electrolitos

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

Las disoluciones de electrolitos son muy diferentes de las disoluciones ideales y reales de solutos neutros discutidas en el Capítulo 9. La razón fundamental de esta diferencia es que los solutos existen en las disoluciones de electrolitos como iones positivos o negativos solvatados. En el Capítulo 4, la entalpía de formación y la energía de Gibbs de un elemento puro en su estado estándar a 1 bar de presión se igualaron a cero. Esas suposiciones permitieron calcular las entalpías de formación y las energías de Gibbs usando los resultados de los experimentos termoquímicos. En disoluciones de electrolitos, se hace una suposición adicional, $\Delta G_f^\circ(H^+, aq) = 0$, permitiendo determinar las entalpías de formación, las energías de Gibbs y las entropías de los iones individuales. ¿Por qué son tan diferentes las disoluciones de electrolitos y de no electrolitos? Las interacciones de culombianas entre los iones de una disolución de electrolitos se extienden hasta una distancia mucho mayor que las interacciones entre los solutos neutros. Por esta razón, las disoluciones de electrolitos se desvían del comportamiento ideal a concentraciones mucho más bajas que las disoluciones de solutos neutros. Como un electrolito se disocia en iones positivos y negativos, solamente es accesible a través de experimentos la actividad media y el coeficiente de actividad medio de esos iones. La ley límite de Debye–Hückel proporciona una vía útil para calcular los coeficientes de actividad para disoluciones diluidas de electrolitos. ■

10.1 Entalpía, entropía y energía de Gibbs de la formación de iones en disolución

En este capítulo, se discuten los materiales, llamados electrolitos que se disocian en iones móviles solvatados y cargados positiva o negativamente cuando se disuelven en un disolvente apropiado. Consideremos la siguiente reacción global en agua

$$1/2H_2(g) + 1/2Cl_2(g) \rightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq) \quad (10.1)$$

en lal que $H^+(aq)$ y $Cl^-(aq)$ representa los iones solvatados móviles. Pese a que son similares en estructura, la Ecuación (10.1) representa una reacción que es muy diferente a la de disociación en fase gas de una molécula de HCl para dar H+(g) y $Cl^-(g)$. Para esta reacción, $\Delta H_{reacción}$ es –167.2 kJ mol^{-1} cuando se mide en un calorímetro a presión constante (*véase* Capítulo 4). La notación taquigráfica $H^+(aq)$ y $Cl^-(aq)$ se refiere a los iones positivo y negativo con sus capas de hidratación asociadas. La capa de hidratación es esencial para rebajar la energía de los iones, haciendo así que la reacción previa sea espontánea. Pese a que se re-

quiere que la energía fluya hacia el sistema para disociar e ionizar al hidrógeno y al cloro, se libera incluso más energía con la orientación de las moléculas dipolares de en torno a los iones en la capa de solvatación. Por tanto, la reacción es exotérmica.

La entalpía del estado estándar para esta reacción se puede escribir en términos de las entalpías de formación:

$$\Delta H^{\circ}_{reacción} = \Delta H^{\circ}_f\,(H^+, aq) \quad + \Delta H^{\circ}_f\,(Cl^-, aq) \tag{10.2}$$

No hay contribución de $H_2(g)$ y $Cl_2(g)$ a $\Delta H^{\circ}_{reacción}$ en la Ecuación (10.2) porque ΔH°_f para un elemento puro en su estado estándar es cero.

Desgraciadamente, los experimentos calorimétricos directos no pueden medir por separado el calor de formación de los aniones o cationes hidratados. Es así porque la disolución debe permanecer eléctricamente neutra; por tanto, cualquier reacción de disociación de un soluto neutro debe producir cationes y aniones. Según hemos visto en el Capítulo 4, son muy útiles los valores tabulados de las entalpías de formación, entropías y energías de Gibbs para las diferentes especies químicas. ¿Cómo se puede obtener información de los cationes y aniones solvatados individuales?

La discusión del resto del capítulo está restringida a disoluciones acuosas, es decir aquellas en las que el agua es el disolvente. Los valores de las funciones termodinámicas para aniones y cationes en disoluciones acuosas se pueden obtener haciendo las elecciones apropiadas del cero de $\Delta H^{\circ}_f, \Delta G^{\circ}_f$ y S°. Por convenio, la energía de Gibbs para $H^+(aq)$ a actividad unidad es igual a cero para todas las temperaturas:

$$\Delta G^{\circ}_f(H^+, aq) = 0 \text{ para toda } T \tag{10.3}$$

Con esta elección,

$$S^{\circ}\,(H^+, aq) = \left(\frac{\partial \Delta G^{\circ}_f\,(H^+, aq)}{\partial T}\right)_P = 0 \quad \text{y}$$
$$\Delta H^{\circ}_f\,(H^+, aq) = \Delta G^{\circ}_f\,(H^+, aq) + TS^{\circ}\,(H^+, aq) = 0 \tag{10.4}$$

Usando la convención de la Ecuación (10.3), que tiene las consecuencias mostradas en la Ecuación (10.4), se pueden asignar valores numéricosos a valores de $\Delta H^{\circ}_f, \Delta G^{\circ}_f$ y S° para un ión individual, como mostramos a continuación.

Como discutimos anteriormente, se puede medir directamente $\Delta H^{\circ}_{reacción}$ para la reacción $1/2\, H_2(g) + 1/2\, Cl_2(g) \rightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$. El valor de $\Delta G^{\circ}_{reacción}$ se puede determinar a partir de $\Delta G^{\circ}_{reacción} = -RT \ln K$ midiendo el grado de disociación de la reacción, usando la conductividad de la disolución, y $\Delta S^{\circ}_{reacción}$ se pueden determinar a partir de la relación

$$\Delta S^{\circ}_{reacción} = \frac{\Delta H^{\circ}_{reacción} - \Delta G^{\circ}_{reacción}}{T}$$

Usando la convenciones de las Ecuaciones (10.3) y (10.4) y las introducidas para ΔH°_f y ΔG°_f para los elementos puros, $\Delta H^{\circ}_{reacción} = \Delta H^{\circ}_f(Cl^-, aq)$, $\Delta G^{\circ}_{reacción} = \Delta G^{\circ}_f(Cl^-, aq)$ y

$$\Delta S^{\circ}_{reacción} = S^{\circ}\,(Cl^-, aq) - \frac{1}{2} S^{\circ}\,(H_2, g) - \frac{1}{2} S^{\circ}\,(Cl_2, g)$$

para la reacción en discusión. De esta forma, se pueden obtener los valores numéricos $\Delta H_f(Cl^-, aq) = -167.2$ kJ mol^{-1}, $S^{\circ}\,(Cl^-, aq) = 56.5$ J K^{-1} mol^{-1} y $\Delta G^{\circ}_f(Cl^-, aq) = -131.2$ kJ mol^{-1}.

Estos valores se pueden usar para determinar las magnitudes de formación de otros iones. Como ejemplo ilustrativo, consideremos la siguiente reacción:

$$NaCl(s) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq) \tag{10.5}$$

para la que se encuentra que la entalpía de reacción estándar es +3.90 kJ mol^{-1}. Así,

$$\Delta H_{reacción} = \Delta H_f\,(Cl^-, aq) + \Delta H_f\,(Na^+, aq) - \Delta H_f\,(NaCl, s) \tag{10.6}$$

Usamos los valores tabulados de $\Delta H_f^\circ(\text{NaCl}, s) = -411.2$ kJ mol^{-1} y el valor de $\Delta H_f^\circ(\text{Cl}^-, aq)$ para obtener $\Delta H_f^\circ(\text{Na}^+, aq) = -240.1$ kJ mol^{-1}. A partir de otras reacciones que impliquen Na^+(*aq*) o Cl^-(*aq*), se pueden determinar las entalpías de formación de los corresondientes contraiones. Este procedimiento se puede extender para incluir otros iones. Los valores de ΔG_f° y S° se pueden determinar de forma similar. Los valores de ΔH_f°, ΔG_f° y S° para un conjunto de especies iónicas acuosas se dan en la Tabla 10.1. Esas cantidades termodinámicas se llaman **entalpía de formación convencional, energía de formación de Gibbs convencional y entropía de formación convencional**, debido a las convenciones anteriormente descritas.

Nótese que $\Delta H_f^\circ, \Delta G_f^\circ$ y S° para iones se definen relativas a H^+(*aq*). Los valores negativos de ΔH_f° indican que la formación de los iones solvatados es más exotérmica que la formación de H^+(*aq*). Un enunciado similar se puede formular para ΔG_f°. Hablando en general, ΔH_f° de iones de carga múltiple es más negativa que a los iones con carga simple, y ΔH_f° para una carga dada es más negativo para los iones más pequeños debido a la mayor atracción electrostática entre las cargas múltiples o iones pequeños y el agua de la capa de solvatación.

Recordamos de la Sección 5.8 que la entropía de un átomo o molécula es siempre positiva. No es así para los iones solvatados porque la entropía se mide relativa al H^+(*aq*). La entropía decrece conforme se forma la capa de hidratación porque las moléculas de agua líquida se convierten en moléculas relativamente inmóviles. Los iones con un valor negativo de la entropía estándar convencional, tales como Mg^{+2}(*aq*), Zn^{+2}(*aq*), y PO_4^{3-}(*aq*) tienen una mayor ratio carga-tamaño que el H^+(*aq*). Por esta razón, la capa de solvatación es más compacta. Contrariamente, los iones con un valor positivo de la entropía estándar, tales como Na^+(*aq*), Cs^+(*aq*) y NO_3^-(*aq*) tienen una ratio más pequeña carga-tamaño que el H^+(*aq*).

TABLA 10.1

Entalpías, energías de Gibbs y entropías de formación convencionales de aniones y cationes seleccionados en disolución acuosa

Ion	ΔH_f^o (kJ mol^{-1})	ΔG_f^o (kJ mol^{-1})	S^o (J K^{-1} mol^{-1})
Ag+(*aq*)	105.6	77.1	72.7
Br^-(*aq*)	−121.6	−104.0	82.4
Ca^{2+}(*aq*)	−542.8	−553.6	−53.1
Cl^-(*aq*)	−167.2	−131.2	56.5
Cs^+(*aq*)	−258.3	−292.0	133.1
Cu^+(*aq*)	71.7	50.0	40.6
Cu^{2+}(*aq*)	64.8	65.5	−99.6
F^-(*aq*)	−332.6	−278.8	−13.8
H^+(*aq*)	0	0	0
I^-(*aq*)	−55.2	−51.6	111.3
K^+(*aq*)	−252.4	−283.3	102.5
Li^+(*aq*)	−278.5	−293.3	13.4
Mg^{2+}(*aq*)	−466.9	−454.8	−138.1
NO_3^-(*aq*)	−207.4	−111.3	146.4
Na^+(*aq*)	−240.1	−261.9	59.0
OH^-(*aq*)	−230.0	−157.2	−10.9
PO_4^{3-}(*aq*)	−1277.4	−1018.7	−220.5
SO_4^{2-}(*aq*)	−909.3	−744.5	20.1
Zn^{2+}(*aq*)	−153.9	−147.1	−112.1

Fuente: Lide, D. R., Ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed., CRC Press, Boca Ratón, FL, 2002.

10.2 Comprensión de la Termodinámica de formación y solvatación de iones

Como discutimos en la sección precedente, $\Delta H_f^\circ, \Delta G_f^\circ$ y S_f° no se pueden determinar para un ión individual en un experimento calorimétrico. Sin embargo, como veremos a continuación, los valores de las funciones termodinámicas asociadas a los iones individuales se pueden calcular con un nivel de confianza razonable, usando un modelo termodinámico. Este resultado permite que los valores convencionales de $\Delta H_f^\circ, \Delta G_f^\circ$ y S_f° se conviertan en valores absolutos de los iones individuales. En la discusión siguiente, centro de atención es ΔG_f°.

Primeramente discutimos las contribuciones individuales a ΔG_f°, y para hacerlo analizamos la secuencia de etapas siguiente que describe la formación de $H^+(aq)$ y $Cl^-(aq)$:

$$
\begin{array}{ll}
1/2\ H_2(g) \rightarrow H(g) & \Delta G^\circ_{reacción} = 203.3\ \text{kJ mol}^{-1} \\
1/2\ Cl_2(g) \rightarrow Cl(g) & \Delta G^\circ_{reacción} = 105.7\ \text{kJ mol}^{-1} \\
H(g) \rightarrow H^+(g) + e^- & \Delta G^\circ_{reacción} = 1312\ \text{kJ mol}^{-1} \\
Cl(g) + e^- \rightarrow Cl^-(g) & \Delta G^\circ_{reacción} = -349\ \text{kJ mol}^{-1} \\
Cl^-(g) \rightarrow Cl^-(aq) & \Delta G^\circ_{reacción} = \Delta G^\circ_{solvatación}(Cl^-, aq) \\
H^+(g) \rightarrow H^+(aq) & \Delta G^\circ_{reacción} = \Delta G^\circ_{solvatación}(H^+, aq) \\
\hline
1/2\ H_2(g) + 1/2\ Cl_2(g) \rightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq) & \Delta G^\circ_{reacción} = -131.2\ \text{kJ mol}^{-1}
\end{array}
$$

Esta información se muestra gráficamente en la Figura 10.1. Debido a que G es una función de estado, los caminos marcados de amarillo y verde deben tener el mismo valor de ΔG . Las dos primeras reacciones de esta secuencia son la disociación de las moléculas en fase gas. Las dos segundas reacciones siguientes son la formación de iones y ΔG° se determina a partir de la energía de ionización conocida y la electroafinidad. El cambio de la energía de Gibbs para el proceso global es

$$\Delta G^\circ_{reacción} = \Delta G^\circ_{solvatación}(Cl^-, aq) + \Delta G^\circ_{solvatación}(H^+, aq) + 1272\,\text{kJ mol}^{-1} \tag{10.7}$$

La Ecuación 10.7 nos permite relacionar $\Delta G_{disolución}$ de los iones H^+ y Cl^- solvatados con ΔG para la reacción global.

Como muestra la Ecuación (10.7), $\Delta G^\circ_{solvatación}$ juega un papel crítico en la determinación de las energías de Gibbs de formación de iones. Pese a que $\Delta G^\circ_{solvatación}$ de un catión o anión individual no se puede determinar experimentalmente, se puede estimar usando un modelo desarrollado por Max Born. En este modelo, el disolvente se trata como un fluido uniforme con la constante dieléctrica apropiada, y el ion se trata como una esfera cargada. ¿Cómo se puede calcular $\Delta G^\circ_{solvatación}$ mediante esas suposiciones? A T y P constantes, el trabajo de no expansión para un proceso reversible es igual a ΔG del proceso. Por tanto, si se calcula el trabajo reversible asociado a la solvatación,conocemos ΔG del proceso. Imagine un proceso en el que un átomo neutro A gana la carga q, primero en el vacío y segundo en un medio dieléctrico uniforme. El valor de $\Delta G^\circ_{solvatación}$ de un ión con carga q es el trabajo reversible del proceso $(A \rightarrow A^q)_{disolución}$ menos el del proceso reversible $(A \rightarrow A^q)_{vacío}$.

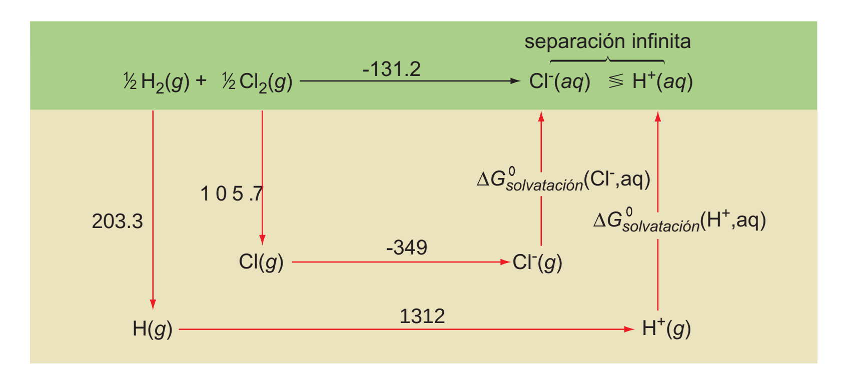


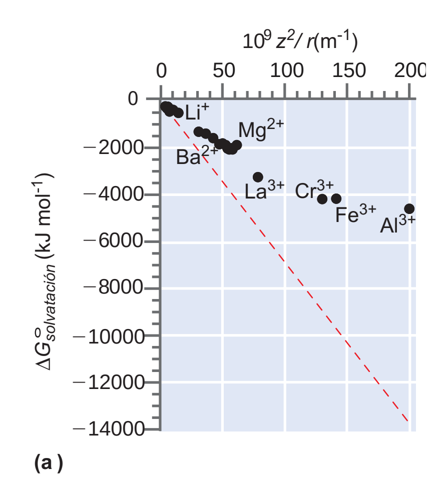
FIGURA 10.1 Se muestra gráficamente $\Delta G^\circ_{reacción}$ para dos caminos diferentes con 1/2 $H_2(g)$ y 1/2 $Cl_2(g)$ finalizando en $H^+(aq) + Cl^-(aq)$. Las unidades son kJ mol^{-1}. Como ΔG es igual en ambos caminos, $\Delta G^\circ_{solvatación}(H^+, aq)$ se puede expresar en términos de las energías de disociación e ionización en fase gas.

El potencial eléctrico alrededor de una esfera de radio r con carga q' viene dado por $\phi = q'/4\pi\varepsilon r$. Según la electrostática, el trabajo preciso para cargar la esfera en una cantidad adicional dq es ϕdq. Por tanto, el trabajo para cargar una esfera neutra en el vacío con la carga q es

$$w = \int_0^q \frac{q'dq'}{4\pi\varepsilon_0 r} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 r}\int_0^q q'dq' = \frac{q^2}{8\pi\varepsilon_0 r} \tag{10.8}$$

donde ε_0 es la permitividad del vacío. El trabajo del mismo proceso en el disolvente es $q^2/8\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r$, donde ε_r es la permitividad relativa (constante dieléctrica) del disolvente. Consecuentemente, el componente electrostático de la energía de Gibss de solvatación molar para un ión de carga $q = ze$ viene dado por

$$\Delta G^\circ_{solvatación} = \frac{z^2e^2N_A}{8\pi\varepsilon_0 r}\left(\frac{1}{\varepsilon_r} - 1\right) \tag{10.9}$$



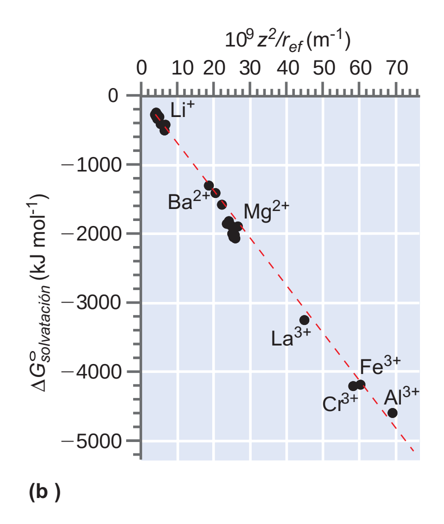


FIGURA 10.2
(a) Se muestra la energía de solvatación, calculada usando el modelo de Born, en función de z^2/r. (b) El mismo resultado en función de z^2/r_{ef} (*véase* texto) Las líneas de trazos muestran el comportamiento predicho por la Ecuación (10.9).

Como $\varepsilon_r > 1$, $\Delta G^\circ_{solvatación} < 0$, evidenciando que la solvatación es un proceso espontáneo. En la Tabla 10.2 se dan los valores de ε_r para una serie de disolventes (*véase* el Apendice B, Tablas de datos).

Para comprobar este modelo, se comparan los valores medidos de los valores absolutos de $\Delta G^\circ_{solvatación}$ con la forma funcional propuesta por la Ecuación (10.9). Esto requiere el conocimiento de $\Delta G^\circ_{solvatación}(H^+, aq)$ y los valores determinados experimentalmente de $\Delta G^\circ_{solvatación}$ referidos al $H^+(aq)$. Como consecuencia $\Delta G^\circ_{solvatación}(H^+, aq)$ se puede calcular comparando los valores de ΔG°_f para iones positivos y negativos de los iones halógenos cargados negativamente y los iones de alcalinos cargados positivamente. Se puede usar un análisis similar para obtener $\Delta H^\circ_{solvatación}(H^+, aq)$ y $S^\circ_{solvatación}(H^+, aq)$. Como está implicada la justificación, aquí introduciremos simplemente los resultados. Debido a los modelos usados, los resultados exhiben mayor incertidumbre que los valores referidos al H^+(aq):

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ_{solvatación}(H^+, aq) &\approx -1090\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}\\ \Delta G^\circ_{solvatación}(H^+, aq) &\approx -1050\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}\\ S^\circ_{solvatación}(H^+, aq) &\approx -130\ \mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}\end{aligned} \tag{10.10}$$

Los valores indicados en la Ecuación (10.10) se pueden usar para calcular los valores absolutos de $\Delta H^\circ_{solvatación}$, $\Delta G^\circ_{solvatación}$, y $S^\circ_{solvatación}$ para otros iones distintos mediante los valores convencionales referidos al H^+(aq). Esos valores absolutos calculados se pueden usar para comprobar la validez del modelo de Born. Si el modelo es válido, una representación de $\Delta G^\circ_{solvatación}$ frente a z^2/r para los distintos iones darían puntos situados en una línea recta, como se ve en la Ecuación (10.9). En la Figura 10.2 se muestran los resultados, donde r es el radio iónico obtenido en las determinaciones de la estructura cristalina.

Los dos primeros cluster de datos de la Figura 10.2 son de los iones cargados simple y doblemente, respectivamente. Los datos se comparan con los resultados predichos por la Ecuación (10.9) en la Figura 10.2a. Según puede verse, las tendencias se reproducen, pero no hay una coincidencia cuantitativa. El acuerdo se puede mejorar considerablemente usando un radio efectivo para el ión en lugar del radio iónico de la estructura cristalina. El radio efectivo se define como la distancia desde el centro del ión al centro de la carga de la molécula dipolar de agua. Latimer, Pitzer y Slansky [*J. Chemical Physics*, 7 (1939) 109] encontraron mejor acuerdo con la ecuación de Born sumando 0.085 nm al radio cristalino de los iones positivos, y 0.100 nm al de los negativos para dar cuenta del hecho de que la molécula de agua no es un dipolo puntual. Esta diferencia se explica porque el centro de la carga en la molécula de agua está más próximo a los iones positivos que a los negativos. La Figura 10.2b muestra que el acuerdo obtenido entre la predicción de la Ecuación (10.9) y los valores experimentales es muy bueno si se hacen estas correcciones en los radios iónicos.

La Figura 10.2 muestra un buen acuerdo entre las predicciones del modelo de Born y los valores calculados para $\Delta G^{\circ}_{solvatación}$. Sin embargo, debido a las incertidumbres en los valores numéricos de los radios iónicos y de las constantes dieléctricas del agua inmovilizada en la capa de solvatación de un ión, los valores obtenidos según los diferentes modelos difieren en torno a ±50 kJ mol^{-1} para la entalpía de solvatación y la energía de Gibbs y ±10 J K^{-1} mol^{-1} para la entropía de solvatación. Debido a que esta incertidumbre absoluta es grande comparada con la incertidumbre relativa de las funciones termodinámicas que emplean la convención descrita en las Ecuaciones (10.3) y (10.4), los químicos no usan, generalmente, los valores absolutos de $\Delta H^{\circ}_f, \Delta G^{\circ}_f$ y S° para los iones solvatados en disoluciones acuosas.

10.3 Actividades y coeficientes de actividad para disoluciones de electrolitos

El modelo de disolución diluída ideal presentado en el Capítulo 9 para la actividad y el coeficiente de actividad de disoluciones reales no es válido para disoluciones de electrolitos. La razón es que las interacciones soluto–soluto están dominadas por las fuerzas electrostáticas de largo alcance presentes entre los iones de las disoluciones de electrolitos. Por ejemplo, la reacción que ocurre cuando se disuelve NaCl en agua es

$$NaCl(s) + H_2O(l) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq) \tag{10.11}$$

En disoluciones diluídas, el NaCl está completamente disociado. Por tanto, las interacciones soluto–soluto son de naturaleza electrostática.

Pese a que los conceptos de actividad y coeficientes de actividad introducidos en el Capítulo 9 son aplicables a electrolitos, deben formularse de forma diferente para electrolitos, para incluir las interacciones de Coulomb entre los iones. A continuación discutimos un modelo para las disoluciones de electrolitos que se establece en términos de los potenciales químicos, actividades y coeficientes de actividad de las especies iónicas individuales. Sin embargo, solamente se pueden determinar las actividades y coeficientes de actividad (definidos más adelante) a través de experimentos.

Consideremos la energía de Gibbs de la disolución, que se puede escribir como

$$G = n_{disolv}\ \mu_{disolv} + n_{soluto}\mu_{soluto} \tag{10.12}$$

Para un electrolito en general $A_{v_+}B_{v_-}$ que se disocia completamente se puede también escribir una expresión equivalente de G:

$$G = n_{disolv}\ \mu_{disolv} + n_+\mu_+ + n_-\mu_- = n_{disolv}\ \mu_{disolv} + n_{soluto}(v_+\mu_+ + v_-\mu_-) \tag{10.13}$$

donde v_+ y v_- son los coeficientes estequiométricos de los cationes y aniones, respectivamente, producidos en la disociación del electrolito. En notación simplificada, un electrolito se denomina electrolito 1–1 si $v_+ = 1$ y $v_- = 1$. Del mismo modo, para un electrolito 2–3, $v_+ = 2$ y $v_- = 3$. Como las Ecuaciones (10.12) y (10.13) describen la misma disolución, son equivalentes. Por tanto,

$$\mu_{soluto} = v_+\mu_+ + v_-\mu_- \tag{10.14}$$

Pese a que esta ecuación es formalmente correcta para un electrolito fuerte, no se pueden tener disoluciones de cationes o aniones exclusivamente, porque toda disolución es eléctricamente neutra. Por tanto es útil definir un potencial iónico medio $\mu_{\pm}$ para el soluto

$$\mu_{\pm} = \frac{\mu_{soluto}}{v} = \frac{v_+\mu_+ + v_-\mu_-}{v} \tag{10.15}$$

donde $v = v_+ + v_-$. La razón de hacerlo así es que $\mu_{\pm}$ se puede determinar experimentalmente, mientras que μ_+ y μ_- no.

La siguiente tarea es relacionar los potenciales químicos del soluto y de los iones individuales con las actividades de esas especies. Para los iones individuales

$$\mu_+ = \mu_+^\circ + RT \ln a_+ \quad \text{y} \quad \mu_- = \mu_-^\circ + RT \ln a_- \tag{10.16}$$

donde los potencials químicos estándar de los iones, μ_+° y μ_-°, están basados en el estado estándar de la ley de Henry. Sustituyendo la Ecuación (10.16) en (10.15), se obtiene una ecuación para el potencial químico iónico medio que tiene una estructura similar a las expresiones que dedujimos para la disolución diluída ideal:

$$\mu_\pm = \mu_\pm^\circ + RT \ln a_\pm \tag{10.17}$$

La **actividad iónica media** $a_\pm$ está relacionada con las actividades de los iones individuales por

$$a_\pm^\nu = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} \quad \text{o} \quad a_\pm = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{1/\nu} \tag{10.18}$$

PROBLEMA EJEMPLO 10.1

Escriba las actividades iónicas medias de NaCl, K_2SO_4 y H_3PO_4 en términos de las actividades iónicas de los aniones y cationes individuales. Suponga disociación completa.

Solución

$$a_{NaCl}^2 = a_{Na^+} a_{Cl^-} \quad \text{o} \quad a_{NaCl} = \sqrt{a_{Na^+} a_{Cl^-}}$$

$$a_{K_2SO_4}^3 = a_{K^+}^2 a_{SO_4^{2-}} \quad \text{o} \quad a_{K_2SO_4} = (a_{K^+}^2 a_{SO_4^{2-}})^{1/3}$$

$$a_{H_3PO_4}^4 = a_{H^+}^3 a_{PO_4^{3-}} \quad \text{o} \quad a_{H_3PO_4} = (a_{H^+}^3 a_{PO_4^{3-}})^{1/4}$$

Si las actividades iónicas se refieren a la unidad de concentración molalidad, entonces

$$a_+ = \frac{m_+}{m^\circ} \gamma_+ \quad \text{y} \quad a_- = \frac{m_-}{m^\circ} \gamma_- \tag{10.19}$$

donde $m_+ = \nu_+ m$ y $m_- = \nu_- m$. Debido a que la actividad no tiene unidades, la molalidad debe referirse a una concentración de estado estándar de forma que $m^\circ = 1 \text{ mol kg}^{-1}$. Como en el Capítulo 9, se define un estado estándar hipotético basado en la molalidad. En este estado estándar, la ley de Henry, que es válida en el límite $m \to 0$, se obedece hasta una concentración de $m = 1$ molal. La sustitución de la Ecuación (10.19) en la Ecuación (10.18) da

$$a_\pm^\nu = \left(\frac{m_+}{m^\circ}\right)^{\nu_+} \left(\frac{m_-}{m^\circ}\right)^{\nu_-} \gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-} \tag{10.20}$$

Para simplificar esta Ecuación, definimos la molalidad iónica media $m_\pm$ y el coeficiente de actividad iónico medio $\gamma_\pm$ como

$$m_\pm^\nu = m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-} \tag{10.21}$$

$$m_\pm = (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} m \quad \text{y}$$

$$\gamma_\pm^\nu = \gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}$$

$$\gamma_\pm = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}$$

Con esas definiciones, la actividad iónica media está relacionada con el coeficiente de actividad iónico medio y la molalidad iónica media como sigue:

$$a_\pm^\nu = \left(\frac{m_\pm}{m^\circ}\right)^\nu \gamma_\pm^\nu \quad \text{o} \quad a_\pm = \left(\frac{m_\pm}{m^\circ}\right) \gamma_\pm \tag{10.22}$$

Las Ecuaciones (10.19) a (10.22) relacionan las actividades, coeficientes de actividad y molalidades de las especies iónicas individuales con las cantidades iónicas medias y propiedades mensurables del sistema tales como la molalidad y la actividad

del soluto. Con esas definiciones, la Ecuación (10.17) define el potencial químico del soluto electrolito en términos de su actividad:

$$\mu_{soluto} = \mu^{\circ}_{soluto} + RT \ln a^{\nu}_{\pm} \tag{10.23}$$

Las Ecuaciones (10.20) y (10.21) se pueden usar para expresar el potencial químico del soluto en términos de cantidades accesibles y fácilmente mensurables:

$$\mu_{soluto} = \mu_{\pm} = \left[\mu^{\circ}_{\pm} + RT \ln(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})\right] + \nu RT \ln\left(\frac{m}{m^{\circ}}\right) + \nu RT \ln \gamma_{\pm} \tag{10.24}$$

El primer término entre corchetes se define como estado estándar "normal", que usualmente se toma como el estado estándar de la ley de Henry. El segundo término se obtiene de la fórmula química del soluto. Esos dos términos se pueden combinar para crear un nuevo estado estándar $\mu^{\circ\circ}_{\pm}$ definido por el término entre corchetes de la Ecuación (10.24):

$$\mu_{soluto} = \mu_{\pm} = \mu^{\circ\circ}_{\pm} + \nu RT \ln\left(\frac{m}{m^{\circ}}\right) + \nu RT \ln \gamma_{\pm} \tag{10.25}$$

Los dos primeros términos de la Ecuación (10.25) corresponden a la disolución iónica "ideal", que está asociada con $\gamma_{\pm} = 1$.

El último término de la Ecuación (10.25), que es el más importante en esta discusión, contiene las desviaciones del comportamiento ideal. El coeficiente de actividad medio $\gamma_{\pm}$ se puede obtener experimentalmente. Por ejemplo, el coeficiente de actividad del disolvente se puede determinar midiendo la elevación del punto de ebullición, disminución del punto de congelación o la disminución de la presión de vapor sobre la disolución. La actividad del soluto se obtiene a partir de la del disolvente usando la ecuación de Gibbs–Duhem. Como se muestra en la Sección 11.8, $\gamma_{\pm}$ se puede determinar, también, a partir de medidas en células electroquímicas. Además, un modelo teórico muy útil permite calcular $\gamma_{\pm}$ para disoluciones diluídas de electrolitos. Este modelo se discute en la siguiente Sección.

10.4 Cálculo de $\gamma_{\pm}$ mediante la teoría de Debye–Hückel

No hay modelo que explique adecuadamente las desviaciones de la idealidad para las disoluciones de solutos neutros discutidas en la Secciones 9.1 a 9.4. El motivo es que las desviaciones derivan de las interacciones A–A, B–B y A–B que son específicas de los componentes A y B. Esto excluye un modelo general que valga para cualquier A y B. Sin embargo, la situación para las disoluciones de electrolitos es diferente.

Las desviaciones del comportamiento de la disolución ideal ocurren a concentraciones mucho más bajas para los electrolitos que para los no electrolitos, porque las interacción dominante entre los iones en un electrolito es una interacción electrostática de largo alcance, por encima de interacciones de corto alcance de van der Waals o químicas. Debido a su largo alcance, la interacción de Coulomb entre los iones no se puede despreciar incluso en disoluciones diluidas de electrolitos. La interacción de Coulomb sí permite que se formule un modelo de disoluciones de electrolitos por la siguiente razón: la interacción atractiva o repulsiva entre dos iones depende sólo de su carga y separación, y no de su identidad química. Por tanto, las interacciones soluto–soluto pueden modelarse conociendo sólo las cargas de los iones y el modelo es independiente de la identidad del soluto.

Las medidas de los coeficientes de actividad de las disoluciones de electrolitos muestran que $\gamma_{\pm} < 1$ para disoluciones diluidas en el límite $m \to 0$. Como $\gamma_{\pm} < 1$, el potencial químico del soluto en una disolución diluida es más bajo que en una disolución de solutos sin carga. ¿Porque ocurre esto? La disminución de μ_{soluto} es debida a que la interacción electrostática neta entre los iones que rodean a un ión central arbitrario es atractiva en lugar de repulsiva. El modelo que describe la disminución de la energía de las disoluciones de electrolitos se debe a Peter Debye y Erich Hückel. En lugar de deducir sus resultados, describimos a continuación los elementos esenciales de su modelo.

Los iones de soluto en el disolvente dan lugar a un potencial electrostático espacialmente dependiente, ϕ, que se puede calcular si se conoce la distribución espacial de los iones. En disoluciones diluídas de electrolitos, la energía experimentada por un ión de carga $\pm ze$ aumenta o disminuye si el potencial ϕ que pudiera conectarse súbitamente es pequeño comparado con la energía térmica. Esta condición se puede expresar en la forma

$$\left|\pm ze\phi\right| << kT \tag{10.26}$$

En la Ecuación (10.26), e es la carga sobre un protón y k es la constante de Boltzmann. En este límite se pueden calcular la dependencia de ϕ con las coordenadas radiales y la distribución espacial de los iones en torno a un ión central. Mientras que el potencial en torno a un ión aislado en un medio dieléctrico, está descrito por

$$\phi_{\text{ión aislado}}(r) = \frac{\pm ze}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 r} \tag{10.27}$$

el potencial en la disolución diluída de electrolito tiene la forma

$$\phi_{\text{disolución}}(r) = \frac{\pm ze}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 r}\exp(-\kappa r) \tag{10.28}$$

En las Ecuaciones (10.27) y (10.28), ε_0 y ε_r son la permitividad del vacío y la permitividad relativa (constante dieléctrica) del medio dieléctrico o disolvente, respectivamente.

La teoría de Debye–Hückel muestra que κ está relacionada con las cargas individuales de los iones y la molalidad del soluto m según

$$\kappa^2 = e^2 N_A m\left(\frac{\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2}{\varepsilon_0\varepsilon_r kT}\right) \tag{10.29}$$

A partir de esta fórmula, puede verse que el apantallamiento llega a ser más efectivo conforme la concentración de las especies iónicas crece. El apantallamiento es, también, más efectivo para iones con carga múltiple y para valores grandes de ν_+ y ν_-.

En la Figura 10.3 se representa la ratio

$$\frac{\phi_{\text{disolución}}(r)}{\phi_{\text{ión aislado}}(r)} = e^{-\kappa r}$$

para diferentes valores de m en una disolución acuosa de un electrolito 1–1. Nótese que el potencial cae mucho más rápidamente con la distancia radial r, en la disolución de electrolitos que en el medio dieléctrico uniforme. Nótese, también, que el potencial

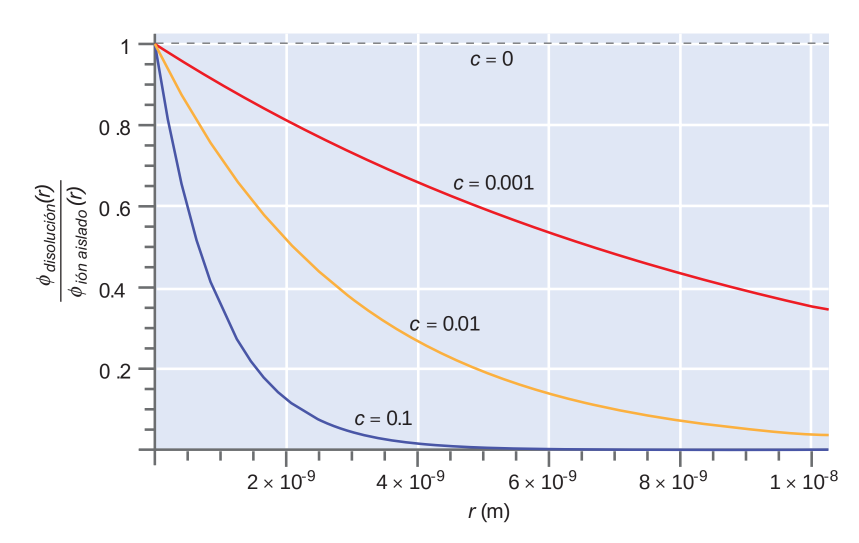


FIGURA 10.3
Ratio de caída del potencial electrostático en una disolución de electrolitos respecto a un ión aislado en función de la distancia radial para tres diferentes molaridades de un electrolito 1–1 tal como NaCl.

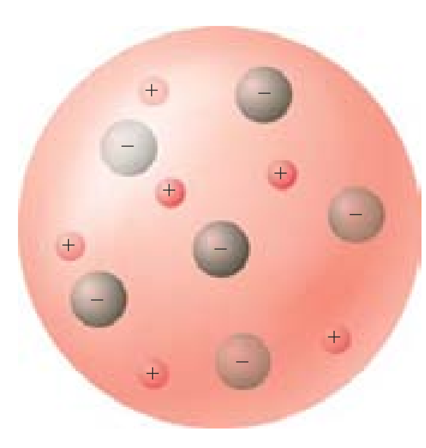


FIGURA 10.4
Descripción gráfica de la disposición de los iones en torno a un ión arbitrario en una disolución de electrolitos. Es más probable que el ión central esté rodeado por iones de carga opuesta. El círculo grande representa una esfera de radio r ~ 8/κ. En un punto fuera de esta esfera, la carga del ión central está, esencialmente apantallada en su totalidad.

cae más rápidamente si aumenta la concentración del electrolito. El origen de este efecto es que en torno al ión central es más probable encontrar iones de signo contrario. Esos iones forman una nube difusa en torno al ión central, como muestra la Figura 10.4. Si se dibuja una superficie esférica centrada en el ión central, se puede calcular la carga neta de la superficie. Los cálculos muestran que la carga neta, del mismo signo que la carga central, cae rápidamente con la distancia y es próxima a cero para $\kappa r \sim 8$. Para valores grandes de κr, el ión central está completamente apantallado por la nube difusa de iones, de modo que la carga neta es cero. Debido a la disminución de la energía que proviene de las interacciones elctrostáticas por la nube de carga difusa, $\gamma_\pm < 1$ en disoluciones diluidas de electrolitos. El efecto neto de la nube de iones difusa es apantallar al ión central del resto de la disolución y la cantidad $1/\kappa$ se conoce como **longitud de apantallamiento de Debye–Hückel**. Los valores mayores de κ corresponden a nubes difusas más pequeñas, y a apantallamientos más efectivos.

Es conveniente combinar los términos dependientes de la concentración que contribuyen a la longitud de apantallamiento en la **fuerza iónica** I, definida por

$$I = \frac{m}{2}\sum_i (v_{i+}z_{i+}^2 + v_{i-}z_{i-}^2) = \frac{1}{2}\sum_i (m_{i+}z_{i+}^2 + m_{i-}z_{i-}^2) \tag{10.30}$$

PROBLEMA EJEMPLO 10.2

Calcule I para (a) una disolución 0.050 molal de NaCl y (b) una disolución de Na_2SO_4 de la misma molalidad.

Solución

a. $$I_{NaCl} = \frac{m}{2}(v_+z_+^2 + v_-z_-^2) = \frac{0.050\,\text{mol kg}^{-1}}{2}\times(1+1) = 0.050\ \text{mol kg}^{-1}$$

b. $$I_{Na_2SO_4} = \frac{m}{2}(v_+z_+^2 + v_-z_-^2) = \frac{0.050\,\text{mol kg}^{-1}}{2}\times(2+4) = 0.15\ \text{mol kg}^{-1}$$

Usando la definición de fuerza iónica, la Ecuación (10.29) se puede escribir como

$$\kappa = \left(\sqrt{\left(\frac{2e^2N_A}{\varepsilon_0 kT}\right)}\right)\sqrt{\frac{I}{\varepsilon_r}} = 2.91\times10^{10}\sqrt{\frac{I/\text{mol kg}^{-1}}{\varepsilon_r}}\ m^{-1}\ \text{a}\ 298\ \text{K} \tag{10.31}$$

El primer término de esta ecuación depende de la temperatura y constantes fundamentales que son independientes del disolvente y soluto. El segundo término contiene la fuerza iónica de la disolución y la permitividad relativa, sin unidades, del disolvente. Para las unidades más convencionales de mol L^{-1}, y el agua, como disolvente tenemos $\varepsilon_r = 78.5$, $\kappa = 3.29\times10^9\sqrt{I}\ m^{-1}$ a 298 K.

Calculando la distribución de carga de los iones en torno al ión central y el trabajo necesario para cargar esos iones con cargas z_+ y z_- a partir de un estado inicial neutro, Debye y Hückel fueron capaces de obtener una expresión para la actividad iónica media dada por

$$\ln\gamma_\pm = -|z_+z_-|\frac{e^2\kappa}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_r kT} \tag{10.32}$$

Esta ecuación se conoce como **ley límite de Debye–Hückel**. Se denomina ley límite porque la Ecuación (10.32) sólo se obedece para valores pequeños de la fuerza iónica. Nótese que debido al signo negativo de la Ecuación (10.32), $\gamma_\pm < 1$. Con la dependencia de κ con la concentración, mostrada en la Ecuación (10.31), el modelo predice que $\ln\gamma_\pm$ decrece con la fuerza iónica según $\sqrt{I}$. Esta dependencia se muestra en la Figura 10.5. Pese a que las otras disoluciones tienen la misma concentración de soluto, tienen diferentes valores de $z+$ y z^-. Por esta razón, las tres líneas tienen diferente pendiente.

FIGURA 10.5
Se muestra el decrecimiento del coeficiente de actividad iónica media de Debye–Hückel con la raiz cuadrada de la fuerza iónica para electrolitos 1–1, 1–2 y 1–3, con la misma molalidad del soluto.

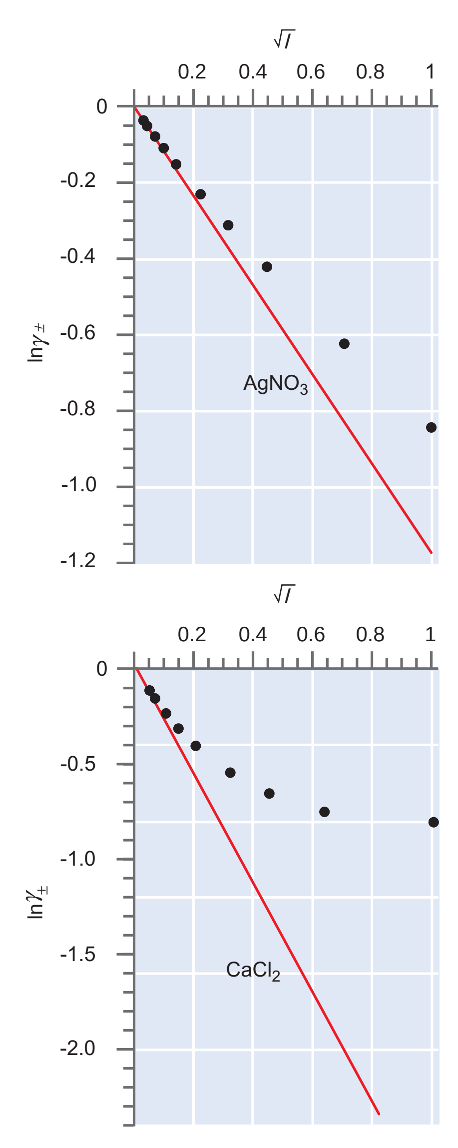


FIGURA 10.6
Coeficientes de actividad determinados experimentalmente para $AgNO_3$ y $CaCl_2$ en función de la raíz cuadrada de la fuerza iónica. Las líneas continua son las predicciones de la teoría de Debye–Hückel.

La Ecuación (10.32) se puede simplificar mediante una elección particular del disolvente y la temperatura. Para disoluciones acuosas a 298.15 K, el resultado es

$$\log \gamma_\pm = -0.5092|z_+z_-|\sqrt{I} \quad \text{o} \quad \ln \gamma_\pm = -1.173|z_+z_-|\sqrt{I} \tag{10.33}$$

¿En qué medida coincide la ley límite de Debye–Hückel con los datos experimentales? La Figura 10.6 muestra una comparación del modelo con los datos de disoluciones acuosas de $AgNO_3$ y $CaCl_2$. En cada caso, se representa $\ln \gamma_\pm$ frente a $\sqrt{I}$. La ley límite de Debye–Hückel predice que los datos seguirán la línea indicada en cada figura. Los datos se desvían del comportamiento predicho por encima de $\sqrt{I} = 0.1$ para $AgNO_3$ ($m = 0.01$), y por encima de $\sqrt{I} = 0.006$ para $CaCl_2$ ($m = 0.002$). En el límite $I \to 0$, la ley límite se cumple. Sin embargo, las desviaciones son destacables a una concentración para la que un soluto neutro exhibiría un comportamiento ideal.

Las desviaciones continúan aumentando con el incremento de la fuerza iónica. La Figura 10.7 muestra los datos experimentales para $ZnBr_2$ hasta $\sqrt{I} = 5.5$, para $m = 10$. Nótese que, pese a que la ley límite de Debye–Hückel se cumple cuando $I \to 0$, $\ln \gamma_\pm$ tiende a un mínimo y posteriormente comienza a crecer con el aumento de la fuerza iónica. En el valor más alto de fuerza iónica representado, $\gamma_\pm = 2.32$ que es mayor que uno. Pese a que las desviaciones del comportamiento ideal son menos pronunciadas en la Figura 10.6, la tendencia es la misma para todos los solutos. El coeficiente de actividad iónico medio $\gamma_\pm$ cae más lentamente con la fuerza iónica que la predicción de la ley límite de Debye–Hückel. El comportamiento mostrado en la Figura 10.7 es típico de la mayor parte de los electrolitos; tras pasar por un mínimo, $\gamma_\pm$ aumenta con el aumento de la fuerza iónica, y para valores elevados de I, $\gamma_\pm > 1$. En la Tabla 10.3 (*véase* Apéndice B, Tablas de datos) se relacionan los valores experimentales de $\gamma_\pm$ para algunos solutos a diferentes concentraciones en disolución acuosa.

Hay varias razones para que los valores experimentales de $\gamma_\pm$ difieran a fuerzas iónicas altas de los calculados a partir de la ley límite de Debye–Hückel. Principalmente implican las suposiciones hechas en el modelo. Se ha supuesto que los iones se pueden tratar como cargas puntuales con volumen nulo, mientras que los iones y sus capas de solvatación asociadas ocupan un volumen finito. Como resultado, hay un aumento de las interacciones repulsivas de los iones en un electrolito con respecto a las predichas por las cargas puntuales. Este aumento se hace más importante conforme la concentración crece. Las interacciones repulsivas aumentan la energía de la disolución y, por tanto, aumenta $\gamma_\pm$. El modelo de Debye–Hückel también supone que el disolvente se puede tratar como un medio dieléctrico sin estructura. Sin embargo, el ión está rodeado por una capa de solvatación primaria relativamente ordenada, así como por más moléculas de agua enlazadas más débilmente. La estructura a nivel atómico de la capa de solvatación no está adecuadadamente representada mediante la fuerza dieléctrica del disolvente. Otro factor que no se ha tenido en cuenta es que conforme crece la concentración, aparecen pares de iones de forma que la concentración de las especies iónicas es menor que la que se calcula suponiendo la disociación completa.

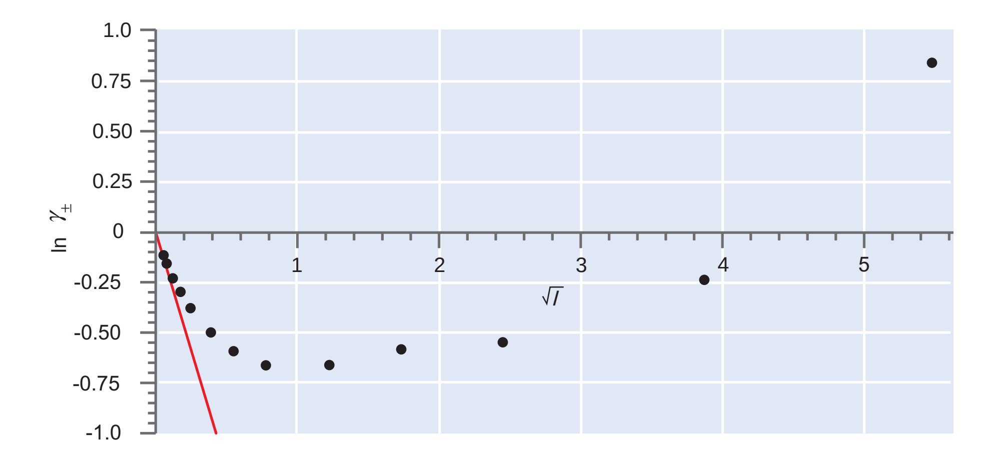


FIGURE 10.7
Valores experimentales del coeficiente de actividad iónico medio de $ZnBr_2$ en función de la raiz cuadrada de la fuerza iónica. La línea continua es la predicción de la teoría de Debye–Hückel.

Adicionalmente, podemos considerar el hecho de que las moléculas de agua de la capa de solvatación han sido efectivamente apartadas del disolvente. Por ejemplo, en una disolución acuosa de H_2SO_4, hay aproximadamente nueve moléculas de H_2O fuertemente ligadas a cada molécula de H_2SO_4 disuelta. Por tanto, el número de moles de H_2O como disolvente en 1 L de una disolución molar de H_2SO_4 se reduce de 55 para H_2O pura a 46 en la disolución. Consecuentemente, la molaridad real del soluto es mayor que la calculada suponiendo que toda el agua está en forma de disolvente. Debido a que la actividad crece linealmente con la molaridad real, $\gamma_\pm$ aumenta conforme crece la concentración de soluto. Si no hubiera cambio de entalpía de solvatación con la concentración, todas las moléculas de H_2O dejarían de formar parte del disolvente a una concentración de H_2SO_4 seis molar. Claramente, esta suposición no es razonable. Lo que realmente ocurre es que la solvatación es energéticamente menos favorable conforme aumenta la concentración de H_2SO_4. Esto corresponde a los valores menos negativos de $\ln \gamma_\pm$, o equivalentemente un aumento de $\gamma_\pm$. Resumiendo, muchos factores que explican por qué la ley límite de Debye–Hückel es sólo válida para bajas concentraciones. Debido a la complejidad de estos diferentes factores, no hay una fórmula simple basada en la teoría que pueda reemplazar la ley límite de Debye–Hückel. Sin embargo, las principales tendencias exhibidas en las Figuras 10.6 y 10.7 se reproducen en teorías más sofisticadas de las disoluciones de electrolitos.

Como ninguno de los modelos usuales son válidos a altas concentraciones, los modelos empíricos que "mejoran" el modelo de Debye–Hückel prediciendo un incremento de $\gamma_\pm$ para altas concentraciones, son de uso generalizado. Una modificación empírica de la ley límite de Debye–Hückel que tiene la forma

$$\log_{10} \gamma_\pm = -0.51|z_+ z_-|\left[\frac{\left(\dfrac{I}{m^\circ}\right)^{1/2}}{1+\left(\dfrac{I}{m^\circ}\right)^{1/2}} - 0.20\left(\frac{I}{m^\circ}\right)\right] \tag{10.34}$$

se conoce como **ecuación de Davies.** Como vemos en la Figura 10.8, esta ecuación para $\gamma_\pm$ muestra el comportamiento límite correcto para valores bajos de I, y la tendencia a altos valores de I está en mejor acuerdo con los resultados experimentales mostrados en las Figuras 10.6 y 10.7.

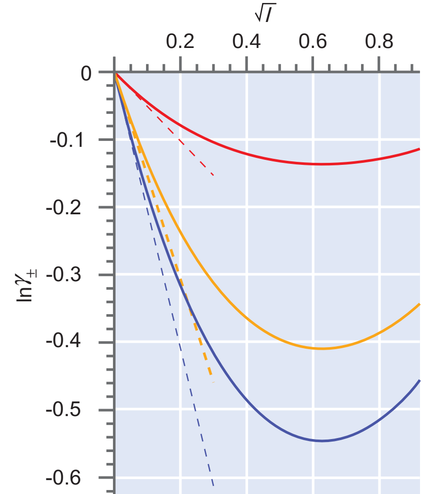


FIGURA 10.8
Comparación entre las predicciones de la ley límite de Debye–Hückel (líneas de trazos) y la ecuación de Davies (curvas sólidas) para electrolitos 1–1 (rojo), 1–2 (amarillo) y 1–3 (azul).

10.5 Equilibrio químico en disoluciones de electrolitos

Como se discutió en la Sección 9.13, la constante de equilibrio en términos de actividades viene dada por la Ecuación (9.66):

$$K = \prod_i (a_i^{eq})^{\nu_j} \tag{10.35}$$

Es conveniente definir la actividad de una especie, relativa a su molaridad. En este caso,

$$a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c^\circ} \tag{10.36}$$

donde γ_i es el coeficiente de actividad de la especie i. A continuación consideramos específicamente el equilibrio químico en disoluciones de electrolitos, ilustrando que se deben tomar en cuenta las actividades en lugar de las concentraciones para modelar con precisión las concentraciones de equilibrio. Limitamos nuestras consideraciones al rango de fuerzas iónicas para las que es válida la ley límite de Debye–Hückel. Como ejemplo, calculamos el grado de disociación de MgF_2 en agua. La constante de equilibrio en términos de molaridades para sales iónicas, se suele designar mediante el símbolo K_{ps}, donde el subíndice se refiere al producto de solubilidad. La constante de equilibrio K_{ps} no tiene unidades y vale de 6.4×10^{-9} para la reac-

TABLA 10.4

Constantes del producto de solubilidad (basadas en la molaridad) para sales seleccionadas

Sal	K_{ps}	Sal	K_{ps}
AgBr	4.9×10^{-13}	$CaSO_4$	4.9×10^{-6}
AgCl	1.8×10^{-10}	$Mg(OH)_2$	5.6×10^{-11}
AgI	8.5×10^{-17}	$Mn(OH)_2$	1.9×10^{-13}
$Ba(OH)_2$	5.0×10^{-3}	$PbCl_2$	1.6×10^{-5}
$BaSO_4$	1.1×10^{-10}	Pb SO_4	1.8×10^{-8}
$CaCO_3$	3.4×10^{-9}	ZnS	1.6×10^{-23}

Fuente: Lide, D. R., Ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed., CRC Press, Boca Ratón, FL, 2002.

ción mostrada en la Ecuación (10.37). Los valores de K_{ps} se tabulan, generalmente, para concentraciones reducidas en unidades de molaridad (c/c°) más que molalidad (m/m°), y los valores para un conjunto de sustancias seleccionadas se dan en la Tabla 10.4. Para disoluciones altamente diluidas, los valores numéricos de la concentración son los mismos en ambas escalas.

A continuación consideramos la disociación de MgF_2 en una disolución acuosa:

$$MgF_2(s) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + 2F^-(aq) \tag{10.37}$$

Debido a que la actividad de un sólido puro puede hacerse igual a uno,

$$K_{ps} = a_{Mg^{2+}} a_{F^-}^2 = \left(\frac{c_{Mg^{2+}}}{c^\circ}\right)\left(\frac{c_{F^-}}{c^\circ}\right)^2 \gamma_\pm^3 = 6.4 \times 10^{-9} \tag{10.38}$$

de la estequiometría de la ecuación global, sabemos que $c_{F^-} = 2c_{Mg^{2+}}$, pero la Ecuación (10.38) todavía contiene dos incógnitas, $\gamma_\pm$ y c_{F^-}, que resolveremos iterativamente.

Inicialmente suponemos que $\gamma_\pm = 1$ y resolvemos la Ecuación (10.38) para c_{F^-}, obteniendo $c_{Mg^{2+}} = 1.17 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}. A continuación calculamos la fuerza iónica como

$$I = \frac{1}{2}(z_+^2 m_+ + z_-^2 m_-) = \frac{1}{2}(4 \times 1.17 \times 10^{-3} + 2.34 \times 10^{-3}) = 3.51 \times 10^{-3} \text{mol L}^{-1} \tag{10.39}$$

y recalculamos $\gamma_\pm$ a partir de la ley límite de Debye–Hückel con la Ecuación (10.29), dando $\gamma_\pm = 0.870$. Sustituyendo este valor mejorado de $\gamma_\pm$ en la Ecuación (10.38), obtenemos $c_{Mg^{2+}} = 1.34\ 10^{-3}$ mol L^{-1}. Una segunda iteración da $\gamma_\pm = 0.862$ y $c_{Mg^{2+}} = 1.36 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}, y una tercera iteración da $\gamma_\pm = 0.861$ y $c_{Mg^{2+}} = 1.36 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}. Este resultado es ya suficientemente preciso. Estos resultados muestran que suponer que $\gamma_\pm = 1$ da lugar a un error inaceptable de 14% en $c_{Mg^{2+}}$.

Otro efecto de la fuerza iónica sobre la solubilidad se describe en términos de *salar* y *desalar*. El comportamiento mostrado en la Figura 10.7, en que el coeficiente de actividad decrece primero y después aumenta con la concentración, afecta a la solubilidad de una sal del siguiente modo. Para una sal como MgF_2, el producto $\left[Mg^{2+}\right]\left[F^-\right]^2 \gamma_\pm^3 = K$ es constante cuando la concentración varía a T constante, debido a que la constante de equilibrio termodinámico, K, sólo depende de T. Por tanto, las concentraciones $\left[Mg^{2+}\right]$ y $\left[F^-\right]$ cambian en sentido opuesto a $\gamma_\pm$. A pequeños valores de la fuerza iónica, $\gamma_\pm < 1$, y la solubilidad aumenta conforme γ_+ decrece con la concentración, hasta que se alcanza el mínimo en una representación de $\gamma_\pm$ frente a I. Este efecto es conocido como **salar**. Para valores elevados de la fuerza iónica, $\gamma_\pm > 1$ y la solubilidad es menor que a valores bajos de I. Este efecto se conoce como **desalar**. Salar y desalar se encuentran frecuentemente en los estudios de solubilidad de proteínas en disoluciones acuosas de electrolitos.

Vocabulario

actividad iónica media
capa de solvatación
coeficiente de actividad iónico medio
debye–Hückel
desalar
ecuación de Davies
electrolito
energías de Gibbs de formación convencionales
entalpías de formación convencionales
entropías de formación convencionales
ley límite de Debye–Hückel
longitud de apantallamiento de fuerza iónica
molalidad iónica media
potencial químico iónico medio
salar

Cuestiones sobre conceptos

C10.1 Los valores tabulados de las entropías estándar de algunas especies iónicas acuosas son negativas. ¿Por qué es consistente este enunciado con la tercera ley de la Termodinámica?

C10.2 ¿Por qué la constante dieléctrica del agua es menor en la capa de solvatación en torno a los iones que en el seno de la disolución?

C10.3 ¿Por qué es posible formular una teoría general del coeficiente de actividad de electrolitos en disolución, pero no de disoluciones de no electrolitos?

C10.4 ¿Por qué los coeficientes de actividad calculados usando la ley límite de Debye–Hückel siempre son menores que uno?

C10.5 ¿Por qué un incremento de la fuerza iónica en el rango en el que es válida la ley de Debye–Hückel, da lugar a un aumento de la solubilidad de una sal débilmente soluble?

C10.6 Discuta cómo cambia la longitud de apantallamiento de Debye–Hückel con el aumento de (a) temperatura, (b) constante dieléctrica y (c) fuerza iónica de una disolución de electrolito.

C10.7 ¿Cuál es el orden correcto de los siguientes electrolitos inertes en cuanto a su capacidad de aumentar el grado de disociación del ácido acético?

a. NaCl 0.001m

b. KBr 0.001m

c. $CuCl_2$ 0.10 m

C10.8 ¿Por qué no es apropiado el uso de los radios iónicos de las estructuras cristalinas para calcular $\Delta G^\circ_{solvatación}$ de iones, usando el modelo de Born?

C10.9 ¿Por qué no es posible medir el coeficiente de actividad de $Na^+(aq)$?

C10.10 ¿Qué podemos concluir sobre la interacción entre iones en una disolución de electrolitos si el coeficiente de actividad iónico medio es mayor que la unidad?

Problemas

P10.1 Calcule $\Delta H^\circ_{reacción}$ y $\Delta G^\circ_{reacción}$ para la reacción $AgNO_3(aq) + KCl(aq) \rightarrow AgCl(s) + KNO_3(aq)$.

P10.2 Calcule $\Delta H^\circ_{reacción}$ y $\Delta G^\circ_{reacción}$ para la reacción $Ba(NO_3)_2(aq) + 2\,KCl(aq) \rightarrow BaCl_2(s) + 2\,KNO_3(aq)$.

P10.3 Calcule $\Delta S^\circ_{reacción}$ para la reacción $AgNO_3(aq) + KCl(aq) \rightarrow AgCl(s) + KNO_3(aq)$.

P10.4 Calcule $\Delta S^\circ_{reacción}$ para la reacción $Ba(NO_3)_2(aq) + 2\,KCl(aq) \rightarrow BaCl_2(s) + 2\,KNO_3(aq)$.

P10.5 Calcule $\Delta G^\circ_{solvatación}$ en disolución acuosa para $Cl^-(aq)$ usando el modelo de Born. El radio del ión de Cl^- es 1.81×10^{-10}m.

P10.6 Calculer el valor de $m_\pm$ en disoluciones 5.0×10^{-4} molal de (a) KCl, (b) $Ca(NO_3)_2$ y (c) $ZnSO_4$. Suponga completa la disociación.

P10.7 Exprese $\mu_\pm$ en términos de μ_+ y μ_- para (a) NaCl, (b) $MgBr_2$, (c) Li_3PO_4 y (d) $Ca(NO_3)_2$. Suponga completa la disociación.

P10.8 Exprese $a_\pm$ en términos de a_+ y a_- para (a) Li_2CO_3, (b) $CaCl_2$, (c) Na_3PO_4 y (d) $K_4Fe(CN)_6$. Suponga completa la disociación.

P10.9 Exprese $\gamma_\pm$ en términos de γ_+ y γ_- para (a) $SrSO_4$, (b) $MgBr_2$, (c) K_3PO_4 y (d) $Ca(NO_3)_2$. Suponga completa la disociación.

P10.10 Calcule la fuerza iónica en una disolución que es 0.0050m en K_2SO_4, 0.0010m en Na_3PO_4, y 0.0025m en $MgCl_2$.

P10.11 Calcule la actividad iónica media de una disolución 0.0150 m K_2SO_4 si el coeficiente de actividad medio es 0.465.

P10.12 Calcule la molalidad iónica media de una disolución de $Ca(NO_3)_2$ 0.150 m para la que el coeficiente de actividad iónico medio es 0.165.

P10.13 En la teoría de Debye–Hückel, la contracarga en una capa esférica de radio r y espesor dr en torno al ión central de carga $+q$ está dada por $-q\kappa^2 re^{-\kappa r}dr$. Calcule el

valor más probable de r, r_{mp}, de esta expresión. Evalue r_{mp} para una disolución 0.050 m de NaCl a 298 K.

P10.14 Calcule la longitud de apantallamiento de Debye-Hückel $1/\kappa$ a 298 K en una disolución 0.00100 m de NaCl.

P10.15 Calcule la probabilidad de encontrar un ión a una distancia del ión central mayor que $1/\kappa$.

P10.16 Usando la ley límite de Debye–Hückel, calcule el valor de $\gamma_{\pm}$ en disoluciones 5.0×10^{-3} m de (a) KCl, (b) $Ca(NO_3)_2$ y (c) $ZnSO_4$. Suponga completa la disociación.

P10.17 Calcule I, $\gamma_{\pm}$ y $a_{\pm}$ para una disolución 0.0250 m de $AlCl_3$ a 298 K. Suponga completa la disociación.

P10.18 Calcule I, $\gamma_{\pm}$ y $a_{\pm}$ para una disolución 0.0250 m de K_2SO_4 a 298 K. Suponer completa la disociación. ¿Qué confianza tenemos en que los resultados estén de acuerdo con los experimentales?

P10.19 Calcule I, $\gamma_{\pm}$ y $a_{\pm}$ para una disolución 0.0325 m de $K_4Fe(CN)_6$ a 298 K.

P10.20 Calcule la solubilidad de $BaSO_4$ ($K_{ps} = 1.08 \times 10^{-10}$) (a) en H_2O pura y (b) en una disolución acuosa con $I = 0.0010$ mol kg^{-1}.

P10.21 El ácido dicloroacético tiene una constante de disociación de $K_a = 3.32 \times 10^{-2}$. Calcule el grado de disociación para una disolución 0.125 m de este ácido (a) usando la ley límite de Debye–Hückel y (b) suponiendo que el coeficiente de actividad iónico medio es la unidad.

P10.22 El ácido dicloroacético tiene una constante de disociación de $K_a = 1.38 \times 10^{-3}$. (a) Calcule el grado de disociación de una disolución 0.0825 m de este ácido usando la ley límite de Debye-Hückel. (b) Calcule el grado de disociación de una disolución 0.0825 m de este ácido que es también 0.022 m en KCl usando la ley límite de Debye–Hückel.

P10.23 La constante de equilibrio para la hidrólisis de dimetilamina,

$$(CH_3)_2NH(aq) + H_2O(aq) \rightarrow CH_3NH_3^+(aq) + OH^-(aq)$$

es $5.12 \rightarrow 10^{-4}$. Calcule la extensión de la hidrólisis para (a) una disolución 0.125 m de $(CH_3)_2NH$ en agua y (b) una disolución que es también 0.045 m en $NaNO_3$.

P10.24 A partir de los datos de la Tabla 10.3 (*véase* Apéndice B, Tablas de Datos), calcule la actividad del electrolito en disoluciones 0.100 m de

a. KCl b. H_2SO_4 c. $MgCl_2$

P10.25 Calcule la molalidad iónica media, $m_{\pm}$, en disoluciones 0.0500 m de (a) $Ca(NO_3)_2$, (b) NaOH, (c) $MgSO_4$ y (d) $AlCl_3$.

P10.26 Calcule la fuerza iónica de cada una de las disoluciones del Problema P10.25.

P10.27 A 25°C, la constante de equilibrio para la disociación del ácido acético, K_a, es 1.75×10^{-5}. Usando la ley límite de Debye–Hückel, calcule el grado de disociación en disoluciones 0.100 m y 1.00 m. Compare estos valores con los que obtendríamos si se ignoraran las interacciones iónicas.

P10.28 Estime el grado de disociación de una disolución 0.100 m de ácido acético ($K_a = 1.75 \times 10^{-5}$) que es también 0.500m en los electrolitos fuertes dados en los partados (a)–(c). Use las tablas de datos para obtener $\gamma_{\pm}$, cuando la concentración de electrolito es demasiado elevada para usar la ley límite de Debye–Hückel.

a. $Ca(Cl)_2$ b. KCl c. $MgSO_4$

CAPÍTULO 11

Células electroquímicas, de combustible y baterías

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

Si se sumerge un electrodo de metal en una disolución acuosa conteniendo un catión metálico, se establece un equilibrio. Este equilibrio da lugar a la formación de una carga negativa en el electrodo. Esta configuración de electrodo y disolución se denomina semicelda. Se pueden combinar dos semiceldas para formar una célula electroquímica. La condición de equilibrio en una célula electroquímica es que el potencial electroquímico, en lugar del potencial químico, de una especie es el mismo en todas las partes de la célda. Se puede cambiar el potencial electroquímico mediante la aplicación de un potencial eléctrico externo a la célula. Esto permite que se invierta la dirección del cambio espontáneo en la celda de reacción. Las células electroquímicas se pueden usar para determinar la constante de equilibrio en la célula de reacción y para determinar el coeficiente de actividad medio de un soluto. Las células electroquímicas se pueden usar para proporcionar potencia, en cuyo caso se denominan baterías. Las células electroquímicas en las que los reactantes se pueden suministrar continuamente, se denominan células de combustible. ■

11.1 Efecto de un potencial eléctrico sobre el potencial químico de especies cargadas

Si un electrodo de Zn se sumerge parcialmente en una disolución acuosa de $ZnSO_4$, se crea una ligera carga eléctrica negativa sobre el electrodo de Zn, y una carga positiva de igual tamaño en la disolución que lo rodea. Como resultado de esta carga, hay una diferencia de potencial eléctrico entre el electrodo y la disolución, como se describe en la Figura 11.1. La separación de carga en el sistema deriva del equilibrio de disociación

$$Zn(s) \leftrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^- \qquad (11.1)$$

Mientras que los iones Zn^{2+} van hacia la disolución, los electrones permanecen en el electrodo de Zn. La posición de equilibrio de esta reacción está desplazada hacia el Zn(s). En el equilibrio, menos de 10^{-14} moles de Zn(s) se disuelven en un electrodo de dimensiones similares a un bolígrafo en un vaso de agua. Sin embargo, esta minúscula cantidad de transferencia de carga entre el electrodo y la disolución es suficiente para crear una diferencia de potencial eléctrico de aproximadamente 1 V entre el electrodo de Zn y la disolución de electrolitos. Debido a que el valor de la constante de equilibrio depende de la identidad del elecsu

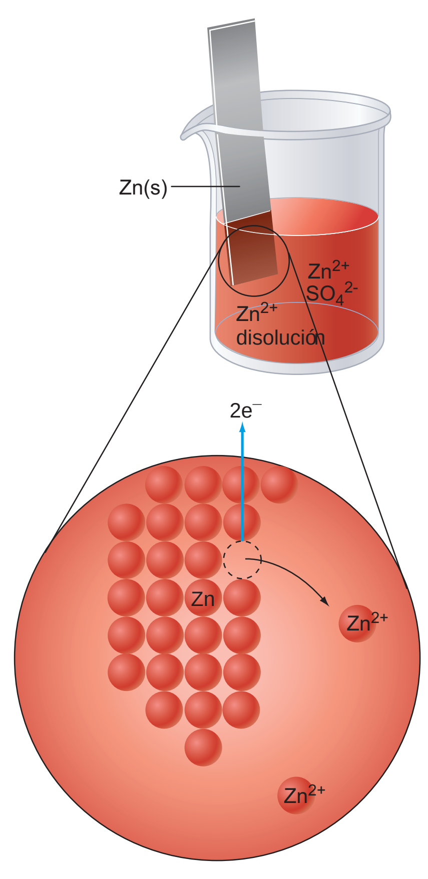


FIGURA 11.1
Cuando un electrodo de Zn se sumerge en agua, una pequeña cantidad de Zn pasa a la disolución como Zn^{2+} (*aq*), dejando dos electrones, sobre el electrodo de Zn por cada ión formado. Pese a que la carga creada sobre el electrodo y en la disolución es muy pequeña, da lugar a una diferencia de potencial eléctrico entre la disolución y el electrodo, del orden de 1 V.

trodo metálico, la diferencia de potencial eléctrico entre el electrodo y la disolución también depende del metal. Es importante comprobar que este potencial eléctrico afecta a la energía de todas las partículas cargadas de la disolución.

El potencial químico de un átomo o molécula **neutros** no se ve afectado si se aplica un pequeño potencial eléctrico al entorno que contiene las especies. Sin embargo, este no es el caso para especies **cargadas**, tales como un ión Na^+ en una disolución de electrolitos. Se puede calcular el trabajo necesario para transferir dn moles de carga, reversiblemente, desde una fase uniforme químicamente con un potencial eléctrico ϕ_1 a una segunda fase, por lo demás idéntica fase con un potencial eléctrico ϕ_2. Según la electrostática, el trabajo es igual al producto de la carga por la diferencia del potencial eléctrico, entre las dos posiciones:

$$dw_{rev} = (\phi_2 - \phi_1)dQ \tag{11.2}$$

En esta Ecuación, $dQ = -zFdn$ es la carga transferida a través del potencial, z es la carga en unidades de carga de electrones (11, –1, 12, –2, …), y la **constante de Faraday** F es la magnitud absoluta de la carga asociada a 1 mol de una especie de carga simple. La constante de Faraday tiene el valor numérico de F = 96,485 Culombios mol^{-1} (C mol^{-1}).

Debido a que el trabajo que se efectúa en este proceso reversible, es un trabajo de no expansión, $đw_{rev} = dG$, que es la diferencia del **potencial electroquímico**, $\tilde{\mu}$, de una partícula cargada en las dos fases:

$$dG = \tilde{\mu}_2 dn - \tilde{\mu}_1 dn \tag{11.3}$$

El potencial electroquímico es una generalización del potencial químico para incluir el efecto de un potencial eléctrico sobre una partícula cargada. Es la suma del potencial químico normal, μ, y un término que resulta del valor no nulo del potencial eléctrico :

$$\tilde{\mu} = \mu + z\phi F \tag{11.4}$$

Nótese que con esta definición $\tilde{\mu} \to \mu$ si $\phi \to 0$.

Combinando las Ecuaciones (11.2) y (11.4) obtenemos

$$\tilde{\mu}_2 - \tilde{\mu}_1 = +z(\phi_2 - \phi_1)F \quad \text{o} \quad \tilde{\mu}_2 = \tilde{\mu}_1 + z(\phi_2 - \phi_1)F \tag{11.5}$$

Como sólo se puede medir la diferencia del potencial eléctrico entre dos puntos, se puede hacer $\phi_1 = 0$ en la Ecuación (11.5) para obtener el resultado

$$\tilde{\mu}_2 = \tilde{\mu}_1 + z\phi_2 F \tag{11.6}$$

Este resultado muestra que las partículas cargadas en dos fases, por otro lado idénticas, tienen diferentes valores del potencial electroquímico si las fases están a diferentes potenciales eléctricos. Debido a que las partículas fluyen en la dirección que hace disminuir sus potenciales electroquímicos, el flujo de las partículas cargadas negativamente en una fase conductora se dirige hacia la región de potencial eléctrico más positivo. Para las partículas cargadas positivamente ocurre lo contrario.

La Ecuación (11.6) es la base para comprender todas las reacciones electroquímicas. En un entorno electroquímico, la condición de equilibrio es

$$\Delta G_{reacción} = \sum_i v_i \tilde{\mu}_i = 0, \text{ en lugar de } \Delta G_{reacción} = \sum_i v_i \mu_i = 0 \tag{11.7}$$

Los químicos tienen una capacidad limitada para cambiar el potencial químico μ_i de una especie neutra en disolución, variando P, T y la concentración. Sin embargo, debido a que el potencial electroquímico se puede variar con la aplicación de un potencial eléctrico, su modificación resulta sencilla. Es posible variar $\tilde{\mu}_i$ en una extensión mucho mayor que μ_i, porque $z_i\phi F$ puede ser mayor que μ_i y puede tener bien el mismo signo o el opuesto. Como muestra la Ecuación (11.7), esto también se aplica a $\Delta G_{reacción}$. Debido a que un cambio en el potencial eléctrico puede dar lugar a un cambio de signo de $\Delta G_{reacción}$, se puede modificar la dirección del cambio espontáneo de un sistema de reacción, simplemente aplicando el potencial eléctrico apropiado al sistema.

11.2 Convenciones y estados estándar en Electroquímica

Para comprender las convenciones y estados estándar en Electroquímica, es útil considerar una **célula electroquímica** como la que se muestra en la Figura 11.2. Esta célula particular se conoce como célula Daniell, en honor a su inventor. En la izquierda, un electrodo de Zn se sumerge en una disolución de $ZnSO_4$. El soluto está completamente disociado en la forma $Zn^{2+}(aq)$ y $SO_4^{2-}(aq)$. En la derecha, un electrodo de Cu se sumerge en una disolución de $CuSO_4$, que está completamente disociado en la forma $Cu^{2+}(aq)$ y $SO_4^{2-}(aq)$. Las dos semicélulas están conectadas mediante un conductor iónico conocido como puente salino. El puente salino consiste en un electrolito, como el KCl suspendido en un gel. Un **puente salino** permite que la corriente fluya entre las semi células impidiendo la mezcla de las disoluciones. Un hilo metálico aplicado a cada electrodo permite que la corriente electrónica fluya a través de la parte externa del circuito.

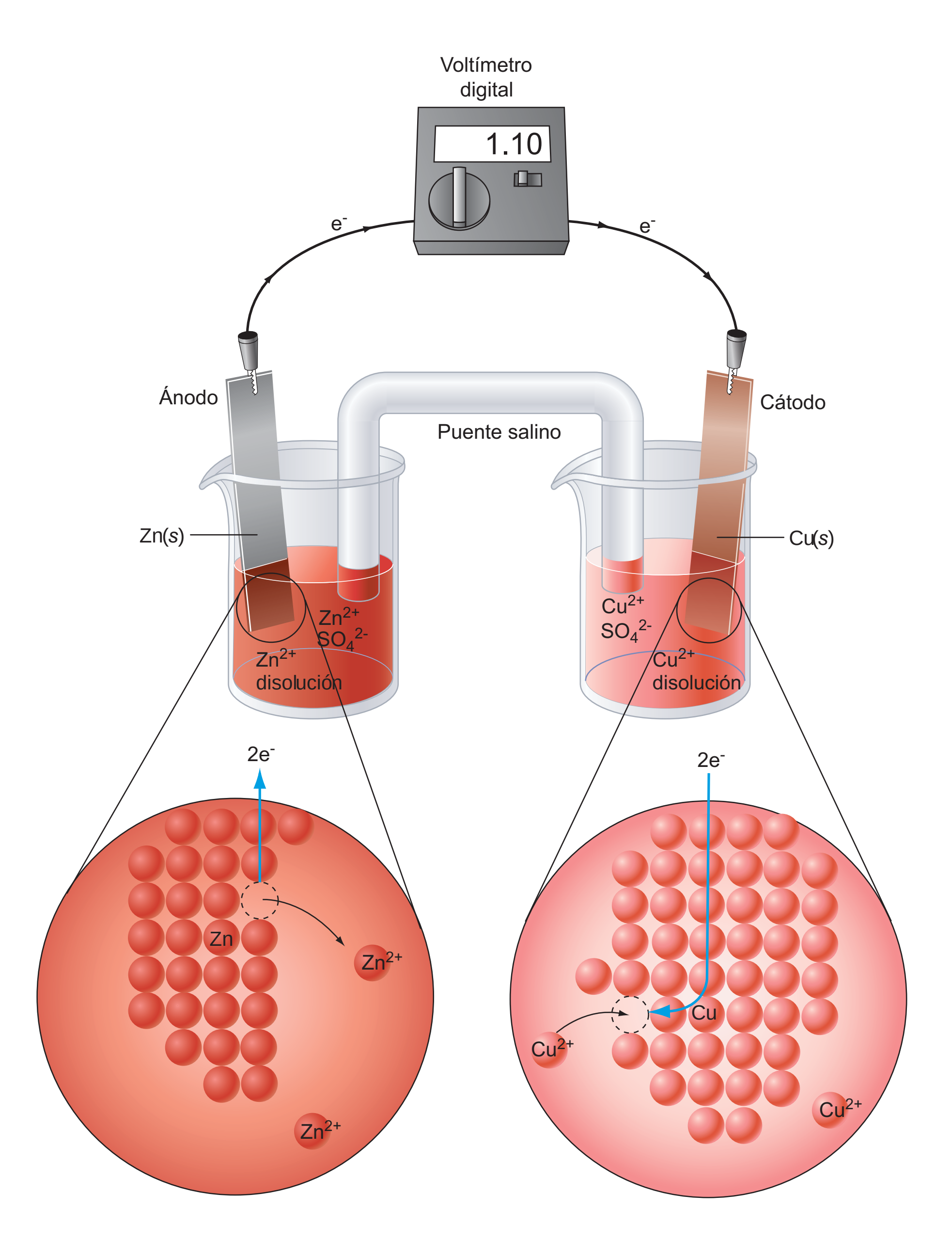


FIGURA 11.2
Diagrama esquemático de la célula Daniell. Las semicélulas Zn^{2+}/Zn y Cu^{2+}/Cu están conectadas a través de un puente salino en el circuito externo. Se muestra un voltímetro en el circuito externo. La ampliación muestra los procesos a nivel atómico que ocurren en cada electrodo.

Discutimos la medida de los potenciales electroquímicos usando esta célula. Debido al equilibrio establecido entre Zn(*s*) y Zn^{2+} (*aq*) y entre Cu(*s*) y Cu^{2+} (*aq*) [*véase* las Ecuaciones (11.20) y (11.21)], hay una diferencia de potencial eléctrico entre el electrodo de metal y la disolución en cada una de las semicélulas. ¿Se puede medir directamente este potencial eléctrico? Supongamos que las sondas son dos hilos de Pt, inertes químicamente. Un hilo de Pt se sitúa en el electrodo de Zn, y el segundo hilo de Pt se sitúa en la disolución de $ZnSO_4$. En esta medida, el voltaje medido es la diferencia de potencial eléctrico entre un hilo de Pt conectado a un electrodo de Zn en una disolución de $ZnSO_4$, y un electrodo de Pt en una disolución de $ZnSO_4$. Una diferencia de potencial eléctrico solamente puede medirse entre fases de *composición idéntica*. Por ejemplo, la diferencia de potencial en una resistencia se mide por contacto del hilo metálico de cada extremo de la resistencia con las sondas metálicas conectadas a los terminales del voltímetro.

En base a esta discusión, parece claro que el potencial eléctrico en una disolución no puede medirse directamente. Por tanto, se elige el estado estándar conveniente, $\phi = 0$, para el potencial eléctrico de todos los iones en disolución. Con esta elección,

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i \quad \text{(iones en disolución)} \tag{11.8}$$

Adoptando este estado estándar se simplifican los cálculos, porque μ_i a bajas concentraciones se puede calcular la concentración del soluto, usando la ley límite de Debye–Hückel, discutida en la Sección 10.4, y a altas concentraciones si se conocen los coeficientes de actividad.

A continuación, consideramos los estados estándar apropiados para electrones e iones en un electrodo metálico. Como se muestra en la Ecuación (11.6), el potencial electroquímico consta de dos partes, un componente químico y un componente que depende del potencial eléctrico. Para un electrón en un metal, no hay forma de determinar la magnitud relativa de los dos componentes. Por tanto, se establece la convención de que el estado estándar del potencial químico de un electrón en un electrodo metálico es cero, de forma que

$$\tilde{\mu}_{e^-} = -\phi F \quad \text{(electrones en un electrodo metálico)} \tag{11.9}$$

Para un electrodo metálico en equilibrio,

$$M^{z+} + ze^- \rightleftarrows M \tag{11.10}$$

Como M es una especie neutra, $\tilde{\mu}_M = \mu_M$. Por tanto, en equilibrio, los potenciales electroquímicos del metal, catión metálico y el electrón, están relacionados por

$$\mu_M = \tilde{\mu}_{M^{z+}} + z\tilde{\mu}_{e^-} \tag{11.11}$$

Usando las relaciones $\tilde{\mu}_{e^-} = -\phi F$ y $\tilde{\mu}_{M^{z+}} = \mu_{M^{z+}} + zF\phi$ en la Ecuación (11.11),

$$\mu_M = \mu_{M^{z+}} + zF\phi - zF\phi = \mu_{M^{z+}} \quad \text{y para un metal puro a 1 bar} \tag{11.12}$$

$$\mu^\circ_M = \mu^\circ_{M^{z+}} = 0$$

Recordemos que $G^\circ_{M,m} = \mu^\circ_M = 0$ debido a que el electrodo es un elemento puro en su estado estándar. Nótese que esta convención se refiere al potencial químico en lugar del potencial electroquímico. Combinando las Ecuaciones (11.11) y (11.12),

$$\tilde{\mu}_{M^{z+}} = \mu^\circ_{M^{z+}} + zF\phi = zF\phi \tag{11.13}$$

Las Ecuaciones (11.9), (11.12) y (11.13) definen los estados estándar de los átomos metálicos neutros en el electrodo, el catión metálico y el electrón en el electrodo.

Aún con estas convenciones, hay un problema adicional cuando se trata de obtener valores numéricos de los potenciales eléctricos de semicélulas diferentes. Usando el montaje experimental de la Figura 11.2 sólo puede medirse la diferencia de potencial entre las semicélulas, como el opuesto del potencial eléctrico absoluto de cada se-

micélula. Por tanto, es conveniente elegir una semicélula de referencia y se le asignarle arbitrariamente un potencial eléctrico fijo. Una vez hecho esto, el potencial eléctrico asociado a cualquier otra semicélula se puede determinar combinándola con la semicélula de referencia. La diferencia de potencial medida en la célula corresponde al de la semicélula de interés. A continuación se muestra que el electrodo estándar de hidrógeno (SHE) o electrodo normal de hidrógeno (ENH) juega el papel de una semicélula de referencia de potencial cero, sin suposiciones adicionales.

La reacción de equilibrio en esta semicélula es

$$H^+(aq) + e^- \rightleftarrows \frac{1}{2}H_2(g) \tag{11.14}$$

y el equilibrio de la semicélula se describe por

$$\mu_{H^+}(aq) + \tilde{\mu}_{e^-} = \frac{1}{2}\mu_{H_2(g)} \tag{11.15}$$

Es útil separar $\mu_{H_2(g)}$ y $\mu_{H^+}(aq)$ en una porción de estado estándar y otra que depende de la actividad, y usar la Ecuación (11.9) para el potencial electroquímico del electrón. La ecuación precedente toma la forma

$$\mu^\circ_{H^+} + RT\ln a_{H^+} - F\phi_{H^+/H_2} = \frac{1}{2}\mu^\circ_{H_2} + \frac{1}{2}RT\ln f_{H_2} \tag{11.16}$$

donde f es la fugacidad del hidrógeno gas. Resolviendo la Ecuación (11.16) para ϕ_{H^+/H_2}

$$\phi_{H^+/H_2} = \frac{\mu^\circ_{H^+} - \frac{1}{2}\mu^\circ_{H_2}}{F} - \frac{RT}{F}\ln\frac{f^{1/2}_{H_2}}{a_{H^+}} \tag{11.17}$$

Para una actividad unidad de todas las especies, la célula tiene su potencial del estado estándar, designado por $\phi^\circ_{H^+/H_2}$. Como $\mu^\circ_{H_2} = 0$,

$$\phi^\circ_{H^+/H_2} = \frac{\mu^\circ_{H^+} - \frac{1}{2}\mu^\circ_{H_2}}{F} = \frac{\mu^\circ_{H^+}}{F} \tag{11.18}$$

Recordemos que anteriormente en la Sección 10.1 la convención que se estableció fué que $\Delta G^\circ_f(H^+, aq) = \mu^\circ_{H^+} = 0$. Como resultado de esta convención,

$$\phi^\circ_{H^+/H_2} = 0 \tag{11.19}$$

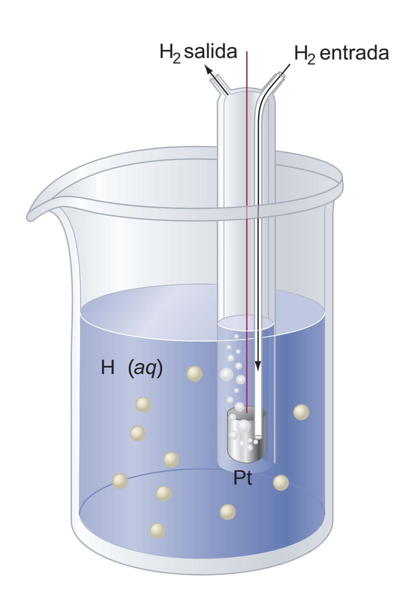


FIGURA 11.3
El electrodo de hidrógeno estándar (SHE) consiste en una disolución de un ácido, como el HCl, H_2 gas y un catalizador que permite que se establezca rápidamente el equilibrio en la semicélula de reacción. Las actividades de H_2 y H^+ son iguales a uno.

El electrodo normal de hidrógeno es un **electrodo de referencia** conveniente frente al que se pueden medir los potenciales de todas las demás semicélulas. Un dibujo esquemático de este electrodo se muestra en la Figura 11.3. Para alcanzar el equilibrio en un tiempo corto, debe llevarse a cabo la reacción $H^+(aq) + e^- \rightleftarrows 1/2\,H_2(g)$ sobre un catalizador de Pt. Es también necesario establecer un estado estándar para la actividad de $H^+(aq)$. Es costumbre usar un estado estándar de la ley de Henry basado en la molalidad. Por tanto, $a_i \rightarrow c_i$ y $\gamma_i \rightarrow 1$ cuando $c_i \rightarrow 0$. El estado estándar es una (hipotética) disolución acuosa de $H^+(aq)$ que mostrase comportamiento de disolución ideal a una concentración de $c^\circ = 1$ mol L^{-1}.

La utilidad del resultado $\phi^\circ_{H^+/H_2} = 0$ es que los valores del potencial eléctrico se pueden asignar a semicélulas individuales midiendo su potencial relativo a la semicélula de H^+/H_2. Por ejemplo, el potencial de la célula electroquímica de la Figura 11.4 se asigna a la semicélula de Zn/Zn^{2+} si las actividades de $H^+(aq)$ e $H_2(g)$ tienen el valor de uno. Pese a que es conveniente referenciar los valores de potenciales de semicélula al electrodo de hidrógeno estándar, esto no implica que no puedan medirse los potenciales de semicélula. La determinación de los potenciales de semicélula absolutos se discuten en la Sección Suplemento 11.16.

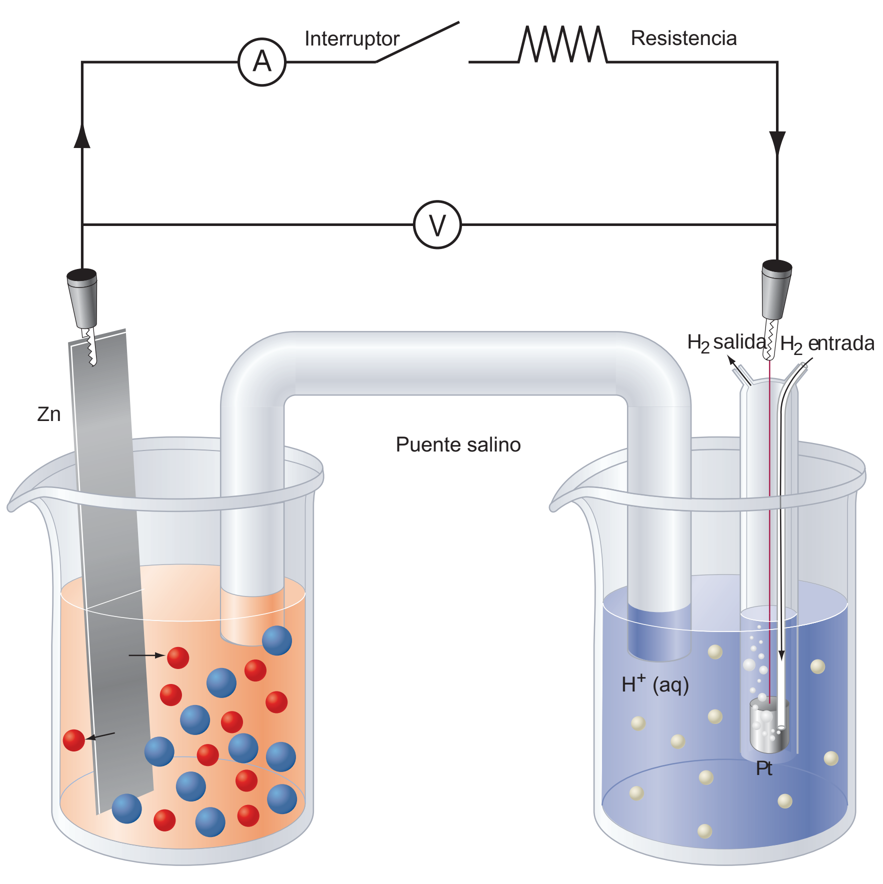


FIGURA 11.4
En una célula consistente en una semicélula arbitraria y el electrodo de hidrógeno estándar, el voltaje de la célula entera se asigna arbitrariamente a la semicélula.

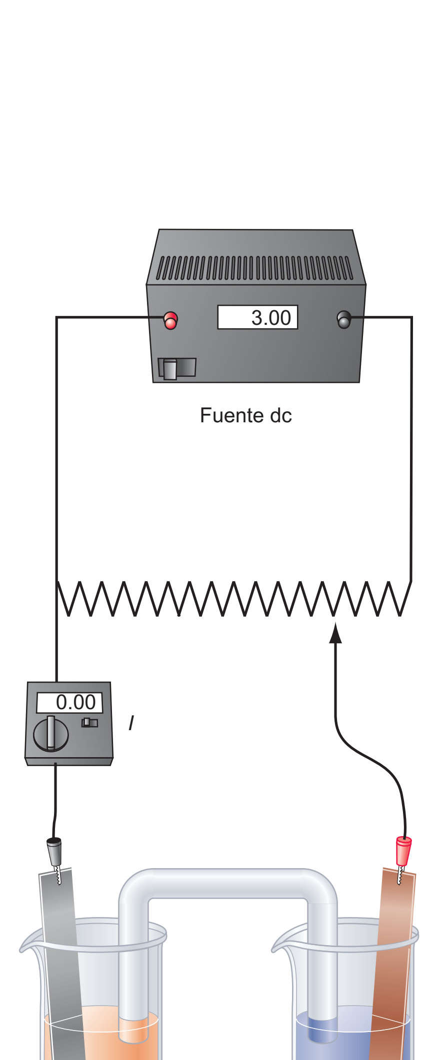


FIGURA 11.5
Diagrama esquemático mostrando cómo se mide la reversibilidad del potencial de la célula.

11.3 Medida del potencial de célula reversible

El potencial de célula medido bajo condiciones reversibles, está directamente relacionado con las funciones de estado G, H y S. El potencial de célula reversible, también llamado **fuerza electromotriz** (**fem**), se determina en experimentos como el descrito en la Figura 11.5. La fuente dc proporciona un voltaje a un circuito potenciométrico con un contacto deslizable. Este contacto deslizable está conectado al terminal positivo de la célula como se muestra y el extremo deslizable se ajusta hasta que el dispositivo sensible a la corriente, marcado con una I, muestra una corriente nula. En esta posición el voltaje aplicado a través del potenciómetro es exactamente el opuesto del potencial de la célula. El voltaje medido de esta forma es el potencial de célula reversible. Si el contacto deslizante se mueve ligeramente a la izquierda de esta posición, la corriente de electrones fluirá a través del circuito externo en la dirección de las agujas del reloj. Por el contrario, si el contacto deslizante se mueve ligeramente a la derecha de esta posición, la corriente de electrones fluirá a través del circuito externo en la dirección contraria a las agujas del reloj, mostrando que la dirección de la reacción de la célula se ha invertido. Debido a que una pequeña variación del voltaje aplicado puede invertir la dirección del cambio espontáneo, se satisface el criterio de reversibilidad.

Esta medida también demuestra la facilidad de la inversión de la dirección del cambio espontáneo. Esta inversión se completa cambiando el potencial electroquímico de los electrones en uno de los electrodos, relativo al que tiene en el otro electrodo.

11.4 Reacciones químicas en células electroquímicas y ecuación de Nernst

¿Qué reacciones ocurren en la célula Daniell mostrada en la Figura 11.2? Si las semicélulas están conectadas a través del circuito externo, átomos de Zn abandonan el electrodo de Zn para formar Zn^{2+} en la disolución, e iones Cu^{2+} se depositan como átomos de Cu en el electrodo de Cu. En el circuito externo, se observa que los electrones fluyen a través de los cables y la resistencia en la dirección del electrodo de Zn hacia el electrodo de Cu. Estas observaciones son consistentes con las siguientes reacciones electroquímicas:

Semicélula izquierda: $Zn(s) \leftrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$ (11.20)

Semicélula derecha: $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \leftrightarrow Cu(s)$ (11.21)

Global: $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \leftrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$ (11.22)

En la semicélula de la izquierda, el Zn se oxida a Zn^{2+} y en la semicélula de la derecha Cu^{2+} se reduce a Cu. Por convenio, el electrodo en el que ocurre la oxidación se denomina **ánodo**, y el electrodo en el que ocurre la reducción se denomina **cátodo**. Cada semicélula de una célula electroquímica debe contener una especie que pueda existir en una forma oxidada o reducida. En una reacción redox general las reacciones del ánodo, del cátodo y la reacción general pueden escribirse del siguiente modo:

Ánodo: $Red_1 \rightarrow Ox_1\ 1\ \nu_1 e^-$ (11.23)

Cátodo: $Ox_2 + \nu_2 e^- \rightarrow Red_2$ (11.24)

Global: $\nu_2 Red_1 + \nu_1 Ox_2 \rightarrow \nu_2 Ox_1 + \nu_1 Red_2$ (11.25)

Nótese que los electrones no aparecen en la reacción global, debido a que los electrones producidos en el ánodo se consumen en el cátodo.

¿Cómo están relacionados el voltaje de célula y ΔG de la reacción global? Esta importante relación se puede determinar a partir de los potenciales electroquímicos de las especies implicadas en la reacción global de la célula Daniell:

$$\Delta G_{reacción} = \tilde{\mu}_{Zn^{2+}} + \tilde{\mu}_{Cu} - \tilde{\mu}_{Cu^{2+}} - \tilde{\mu}_{Zn} = \tilde{\mu}^{\circ}_{Zn^{2+}} - \tilde{\mu}^{\circ}_{Cu^{2+}} + RT \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \qquad (11.26)$$
$$= \Delta G^{\circ}_{reacción} + RT \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}$$

En esta ecuación, $\tilde{\mu}_{Cu} = \tilde{\mu}^{\circ}_{Cu} = 0$, y lo mismo es cierto para el Zn porque la célula está a 1 bar de presión. Si esta reacción se lleva a cabo reversiblemente, el trabajo eléctrico efectuado es igual al producto de la carga por la diferencia de potencial a través del que se mueve la carga. Sin embargo, el trabajo reversible a presión constante es también igual a ΔG. Por tanto, podemos escribir la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{reacción} = -nF\Delta\phi \qquad (11.27)$$

En la Ecuación (11.27), $\Delta\phi$ es la diferencia de potencial medida, generada por la reacción química espontánea para valores particulares de $a_{Zn^{2+}}$ y $a_{Cu^{2+}}$ y n es el número de moles de electrones implicados en la reacción redox. Se puede ver que el voltaje de célula medido es directamente proporcional a ΔG. Para una reacción reversible, se usa el símbolo E en lugar de $\Delta\phi$, y se refiere como fuerza electromotriz. Usando esta definición, reescribimos la Ecuación (11.27) como sigue:

$$-2FE = \Delta G^{\circ}_{reacción} + RT \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \qquad (11.28)$$

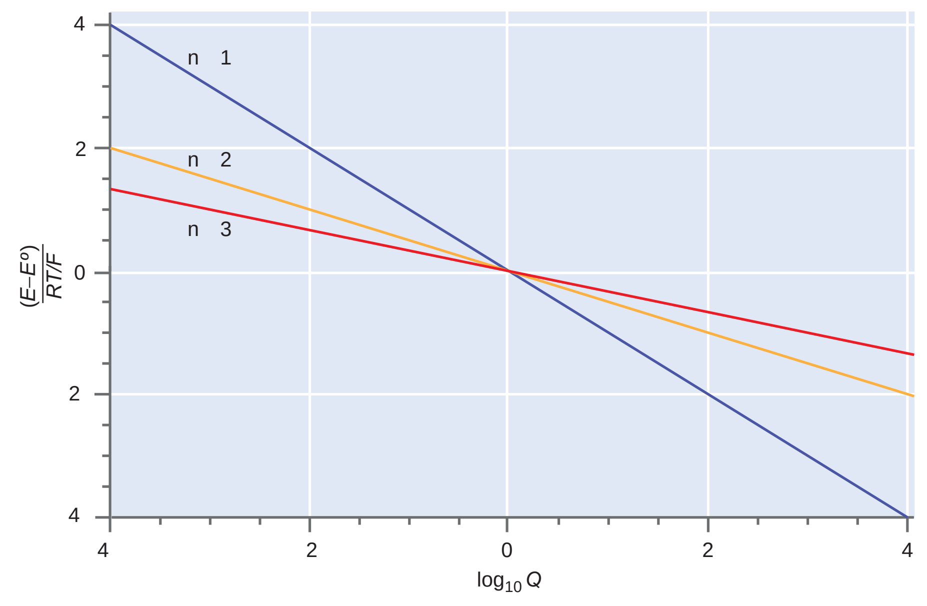


FIGURA 11.6
El potencial de la célula E varía linealmente con log Q. La pendiente de una representación de $(E - E^{\circ})/(RT/F)$ es inversamente proporcional al número de electrones transferidos en la reacción redox.

Para las condiciones del estado estándar, $a_{Zn^{2+}} = a_{Cu^{2+}} = 1$, y la Ecuación (11.28) toma la forma $\Delta G^{\circ} = -2FE^{\circ}$. Esta definición de E° permite escribir la Ecuación (11.28) como

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \qquad (11.29)$$

Para una reacción electroquímica global general con transferencia de n moles de electrones,

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q \qquad (11.30)$$

donde Q es el familiar cociente de reacción. La ecuación precedente se conoce como **ecuación de Nernst**. A 298.15 K, la ecuación de Nernst se puede escribir en la forma

$$E = E^{\circ} - \frac{0.05916 \text{ V}}{n} \log_{10} Q \qquad (11.31)$$

Esta función se representa en la Figura 11.6. La ecuación de Nernst permite el cálculo de la fem de una célula electroquímica si se conocen la actividad y E° de cada una de las especies.

La ecuación de Nernst se ha deducido sobre la base de la reacción global de la célula. Para una semicélula se puede deducir una ecuación de forma similar. La condición de equilibrio para la reacción de la semicélula

$$\text{Ox} + \nu e^{-} \rightarrow \text{Red} \qquad (11.32)$$

está dada por

$$\mu_{Ox}^{n+} + n\tilde{\mu}_{e^-} \rightleftarrows \mu_{Red} \qquad (11.33)$$

Usando la convención para el potencial electroquímico de un electrón en un electrodo metálico [*véase* Ecuación (11.9)], se puede reescribir la Ecuación (11.33) en la forma

$$\mu^{\circ}_{Ox^{n+}} + RT \ln a_{Ox^{n+}} - nF\phi_{Ox/Red} = \mu^{\circ}_{Red} + RT \ln a_{Red} \qquad (11.34)$$

$$\phi_{Ox/Red} = -\frac{\mu^{\circ}_{Red} - \mu^{\circ}_{Ox^{n+}}}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Red}}{a_{Ox^{n+}}}$$

$$E_{Ox/Red} = E^{\circ}_{Ox/Red} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Red}}{a_{Ox^{n+}}}$$

La última línea de la Ecuación (11.34) tiene la misma forma que la ecuación de Nernst, pero la actividad de los electrones no aparece en Q. En el Problema Ejemplo 11.1 se muestra un ejemplo de aplicación de la Ecuación (11.34) a una reacción de semicélula.

PROBLEMA EJEMPLO 11.1

Calcule el potencial de la semicélula H^+/H_2 cuando $a_{H^+} = 0.770$ y $f_{H_2} = 1.13$.

Solución

$$E = E^\circ - \frac{0.05916\ \text{V}}{n}\log_{10}\frac{a_{H^+}}{\sqrt{f_{H_2}}} = 0 - \frac{0.05916\ \text{V}}{1}\log_{10}\frac{0.770}{\sqrt{1.13}} = 0.0083\ \text{V}$$

11.5 Combinación de potenciales de electrodo estándar para la determinación del potencial de célula

En las Tablas 11.1 y 11.2 se da una serie representativa de potenciales estándar (Apéndice B, Tablas de datos). Por convención, las fem de semicélulas se tabulan siempre como potenciales de reducción. Sin embargo, cuando en una semicélula la reacción de reducción u oxidación es espontánea, viene determinada por las fem de las dos semicélulas que constituyen la célula electroquímica. Como $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ y ΔG para las reacciones de oxidación y reducción son iguales en magnitud y de signo opuesto,

$$E^\circ_{reducción} = -E^\circ_{oxidación} \tag{11.35}$$

¿Como está relacionado el potencial de la célula con los potenciales de las semicélulas? El potencial estándar de una semicélula está dado por $E^\circ = -\Delta G^\circ/nF$ y es una propiedad intensiva, debido a que pese a que ΔG° y n son cantidades extensivas, la ratio $\Delta G^\circ/n$ es una cantidad intensiva. En particular, E° no cambia si todos los coeficientes estequiométricos se multiplican por un entero, porque tanto ΔG° como n se ven afectados por el mismo factor. Por tanto,

$$E^\circ_{célula} = E^\circ_{reducción} + E^\circ_{oxidación} \tag{11.36}$$

incluso si la reacción ajustada para la célula global se multiplica por un número arbitrario. En la Ecuación (11.36), los potenciales estándar del segundo miembro se refieren a las semicélulas.

PROBLEMA EJEMPLO 11.2

Se construye una célula electroquímica usando una semicélula para la que la reacción de reducción viene dada por

$Fe(OH)_2(s) + 2e^- \rightarrow Fe(s) + 2OH^-(aq)$ $\quad E^\circ = -0.877$ V

Se combina con semicélulas para las que la reación de reducción viene dada por

a. $Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Al(s)$ $\quad E^\circ = -1.66$ V
b. $AgBr(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Br^-(aq)$ $\quad E^\circ = 10.071$ V

La actividad de todas las especies es uno en ambas reacciones. Escriba la reacción global para las células en la dirección del cambio espontáneo. ¿El Fe resulta reducido u oxidado en la reacción espontánea?

Solución

La fem de la célula es la suma de las fem de las semicélulas, una de las cuales se escribe como reacción de oxidación y la otra como reacción de reducción. Para la dirección del cadmio espontáneo, $E^\circ = E^\circ_{reducción} + E^\circ_{oxidación} > 0$. Nótese que las reacciones de las dos semicélulas se combinan con la estequiometría apropiada de forma que los electrones no aparecen en la ecuación global. Nótese también que las fem de las semicélulas no cambian al multiplicar las reacciones globales por los enteros necesarios para eliminar los electrones de la ecuación global, porque E° es una cantidad intensiva en lugar de extensiva.

a. $3Fe(OH)_2(s) + 2Al(s) \rightarrow 3Fe(s) + 6OH^-(aq) + 2Al^{3+}(aq)$
   $E^\circ = -0.877\text{ V} + 1.66\text{ V} = +0.783\text{ V}$

El Fe se reduce.

b. $Fe(s) + 2OH^-(aq) + 2AgBr(s) \rightarrow Fe(OH)_2(s) + 2Ag(s) + 2Br^-(aq)$
   $E^\circ = 0.071\text{ V} + 0.877\text{ V} = +0.95\text{ V}$

El Fe se oxida.

Como ΔG es una función de estado, se puede obtener el potencial de célula para una tercera semicélula a partir de los potenciales de las dos semicélulas si tienen una reacción de oxidación o reducción común. El procedimiento es análogo al usado en la ley de Hess en el Capítulo 4 y se ilustra en el Problema Ejemplo 11.3.

PROBLEMA EJEMPLO 11.3

Nos dan las siguientes reacciones de reducción y los valores de E°:

$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$ $\quad E^\circ = +0.771\text{ V}$

$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Fe(s)$ $\quad E^\circ = -0.447\text{ V}$

Calcule E° para la reacción de semicélula $Fe^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Fe(s)$.

Solución

Calculamos el valor deseado de E° convirtiendo los valores dados de E° a ΔG° y combinando esas reacciones de reducción para obtener la ecuación deseada.

$$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$$
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -1 \times 96485\,\text{C mol}^{-1} \times 0.771\text{ V} = -74.39\,\text{kJ mol}^{-1}$$
$$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Fe(s)$$
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -2 \times 96485\,\text{C mol}^{-1} \times (-0.447\text{ V}) = 86.26\,\text{kJ mol}^{-1}$$

A continuación, sumamos las dos ecuaciones así como sus valores de ΔG° para obtener

$$Fe^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Fe(s)$$
$$\Delta G^\circ = -74.39\,\text{kJ mol}^{-1} + 86.26\,\text{kJ mol}^{-1} = 11.87\,\text{kJ mol}^{-1}$$
$$E^\circ_{Fe^{3+}/Fe} = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = \frac{-11.87 \times 10^3\,\text{J mol}^{-1}}{3 \times 96485\,\text{C mol}^{-1}} = -0.041\text{ V}$$

Los valores de E° no pueden combinarse directamente, porque son cantidades intensivas en lugar de extensivas.

El cálculo precedente se puede generalizar como sigue. Supongamos que se transfieren n_1 electrones en la reacción cuyo potencial es $E^\circ_{A/B}$, y n_2 electrones en la reacción cuyo potencial es $E^\circ_{B/C}$. Si se transfieren n_3 electrones en la reacción cuyo potencial es $E^\circ_{A/C}$, entonces $n_3E^\circ_{A/C} = n_1E^\circ_{A/B} + n_2E^\circ_{B/C}$.

11.6 Obtención de energías de reacción de Gibbs y entropías de reacción a partir de potenciales de célula

En la Sección 11.4 demostramos que $\Delta G_{reacción} = -nF\Delta\phi$. Por tanto, si el potencial de célula se mide en condiciones estándar,

$$\Delta G^\circ_{reacción} = -nFE^\circ \tag{11.37}$$

Si se conoce E°, se puede determinar $\Delta G^\circ_{reacción}$ usando la Ecuación (11.37). Por ejemplo, E° para una célula Daniell es 11.10 V. Por tanto, $\Delta G^\circ_{reacción}$ para la reacción Zn(s) + $Cu^{2+}(aq) \leftrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$ es

$$\Delta G^\circ_{reacción} = -nFE^\circ = -2 \times 96{,}485\,\mathrm{C\,mol^{-1}} \times 1.10\ \mathrm{V} = -212\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}} \tag{11.38}$$

La entropía de reacción está relacionada con $\Delta G^\circ_{reacción}$ mediante

$$\Delta S^\circ_{reacción} = -\left(\frac{\partial \Delta G^\circ_{reacción}}{\partial T}\right)_P = nF\left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T}\right)_P \tag{11.39}$$

Por tanto, se puede usar una medida con la dependencia de la temperatura de E° para determinar $\Delta S^\circ_{reacción}$, como se muestra en el Problema Ejemplo 11.4.

PROBLEMA EJEMPLO 11.4

El potencial estándar de la célula formada combinando la semicélula $Cl_2/Cl^-(aq)$ con el electrodo normal de hidrógeno, es + 1.36 V, y $(\partial E^\circ/\partial T)_P = -1.20 \times 10^{-3}\ \mathrm{V\ K^{-1}}$. Calcule $\Delta S^\circ_{reacción}$ para la reacción $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2H^+(aq) + 2Cl^-(aq)$. Compare el resultado con el que se obtiene usando los valores de S° a partir de las tablas de datos del Apéndice B.

Solución

A partir de la Ecuación (11.39),

$$\Delta S^\circ_{reacción} = -\left(\frac{\partial \Delta G^\circ_{reacción}}{\partial T}\right)_P = nF\left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T}\right)_P$$
$$= 2 \times 96480\,\mathrm{C\,mol^{-1}} \times (-1.2 \times 10^{-3}\,\mathrm{V\,K^{-1}}) = -2.3 \times 10^2\ \mathrm{J\,K^{-1}}$$

De la Tabla 10.1 (*véase* Apéndice B, Tablas de datos),

$$\Delta S^\circ_{reacción} = 2S^\circ(\mathrm{H^+}, aq) + 2S^\circ(\mathrm{Cl^-}, aq) - S^\circ(\mathrm{H_2}, g) - S^\circ(\mathrm{Cl_2}, g)$$
$$= 2 \times 0 + 2 \times 56.5\ \mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}} - 130.7\,\mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}} - 223.1\ \mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}$$
$$= -240.8\ \mathrm{J\ K^{-1}mol^{-1}}$$

La precisión limitada de la dependencia con la temperatura de E° limita la precisión en la determinación de $\Delta S^\circ_{reacción}$.

11.7 Relación entre la fem de célula y la constante de equilibrio

Si se permite que proceda una reacción redox hasta alcanzar el equilibrio, $\Delta G = 0$, de forma que $E = 0$. Para el estado de equilibrio, el cociente de reacción $Q = K$. Por tanto,

$$E^\circ = \frac{RT}{nF}\ln K \tag{11.40}$$

La Ecuación (11.40) muestra que una medida del potencial de la célula en estado estándar, para el que $a_i = 1$ para todas las especies de la reacción redox, permite la determinación de K para la reacción global. Pese a que este enunciado es cierto, no es práctico ajustar todas las actividades al valor uno. La determinación de E° se discute en la siguiente Sección.

Las medidas electroquímicas proporcionan una vía poderosa para determinar la constante de equilibrio en una célula electroquímica. Para determinar K, se debe separar la reacción global en semireacciones de reducción y oxidación, y también determinar el número de electrones transferidos. Por ejemplo, consideremos la reacción

$$2MnO_4^-(aq) + 6H^+(aq) + 5\,HOOCCOOH(aq) \rightleftarrows 2Mn^{2+}(aq) + 8H_2O(l) + 10CO_2(g) \quad (11.41)$$

Las semireacciones de oxidación y reducción son

$$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l) \qquad E^\circ = +1.51\text{ V} \quad (11.42)$$

$$HOOCCOOH(aq) \rightleftarrows 2H^+(aq) + 2CO_2(g) + 2e^- \qquad E^\circ = +0.49\text{ V} \quad (11.43)$$

Para eliminar los electrones en la ecuación global, se debe multiplicar la primera ecuación por 2, y la segunda ecuación se debe multipliar por 5; al hacerlo, E° permanece inalterada. Sin embargo, n se ve afectado por los multiplicadores. En este caso $n = 10$. Por tanto,

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -10 \times 96485\,\text{C mol}^{-1} \times (1.51\text{ V} + 0.49\text{ V}) = -1.93 \times 10^2\text{ kJ mol}^{-1} \quad (11.44)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{1.93 \times 10^2\text{ kJ mol}^{-1}}{8.314\text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 298.15\text{ K}} = 778$$

PROBLEMA EJEMPLO 11.5

Para la célula Daniell $E^\circ = 1.10$ V. Calcule K para la reacción

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s).$$

Solución

$$\ln K = \frac{nF}{RT}E^\circ = \frac{2 \times 96485\text{ C mol}^{-1} \times 1.10\text{ V}}{8.314\text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 298.15\text{ K}}$$
$$= 85.63$$
$$K = 1.55 \times 10^{37}$$

Nótese que la constante de equilibrio calculada en el Problema Ejemplo 11.5 es tan grande que no podría haberse medido determinando las actividades de $a_{Zn^{2+}}$ y $a_{Cu^{2+}}$ por métodos espectroscópicos. Esto requeriría una técnica de medida que fuera precisa en más de 30 órdenes de magnitud en la actividad. En contraste, la constante de equilibrio en una célula electroquímica se puede determinar con alta precisión usando solamente un voltímetro.

Un ejemplo más del uso de las medidas electroquímicas para determinar constantes de equilibrio, es la constante de solubilidad para sales débilmente solubles. Si se puede generar la reacción global correspondiente a la disolución combinando los potenciales de semicélulas, entonces se pueden calcular las constantes de solubilidad a partir de sus potenciales. Por ejemplo, se pueden combinar las siguientes reacciones de semicélula para calcular el producto de solubilidad de AgBr.

$$AgBr(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Br^-(aq) \qquad E^\circ = 0.07133\text{ V} \qquad \text{y}$$
$$Ag(s) \rightarrow Ag+(aq) + e^- \qquad E^\circ = -0.7996\text{ V}$$
$$AgBr(s) \rightarrow Ag^+(aq) + Br^-(aq) \qquad E^\circ = -0.7283\text{ V}$$

$$\ln K_{ps} = \frac{nF}{RT}E^\circ = \frac{1 \times 96485\text{ C mol}^{-1} \times (-0.7283\text{ V})}{8.314\text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 298.15\text{ K}} = -28.35$$

El valor de la constante de equilibrio es $K_{ps} = 4.88 \times 10^{-13}$.

PROBLEMA EJEMPLO 11.6

Una célula de concentración consta de dos semicélulas idénticas, excepto en la actividad de los componentes redox. Consideremos dos semicélulas basadas en la reacción $Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$. La semicélula de la izquierda contiene $AgNO_3$ con actividad unidad, y la semicélula de la derecha tiene la misma concentración de $AgNO_3$, pero se le ha añadido suficiente NaCl(aq) para precipitar completamente el ión $Ag^+(aq)$ como AgCl. Escriba una ecucación para la reacción global de la célula. Si la fem de esta célula es 0.29 V, ¿cuál es la K_{ps} para AgCl?

Solución

La reacción global es $Ag^+(aq, a=1) \rightarrow Ag^+(aq, a)$. En la semicélula de la derecha tenemos el equilibrio $AgCl \leftrightarrow Ag^+(aq, a_\pm) + Cl^-(aq, a_\pm)$, de forma que $a_{Ag^+}a_{Cl^-} = a_\pm^2 = K_{ps}$. Como las reacciones de la semicélula son las mismas, $E^\circ = 0$ y

$$E = -\frac{0.05916\ \text{V}}{n}\log_{10}\frac{a_\pm}{1} = -\frac{0.05916}{1}\log_{10}\sqrt{K_{ps}} = -\frac{0.05916\ \text{V}}{2}\log_{10}K_{ps}$$

$$\log_{10}K_{ps} = -\frac{2E}{0.05916} = -\frac{2\times(0.29\ \text{V})}{0.05916\ \text{V}} = -9.804$$

$$K_{ps} = 1.6\times10^{-10}$$

11.8 Determinación de $E°$ y de los coeficientes de actividad usando una célula electroquímica

El principal problema para determinar los potenciales estándar está en el conocimiento del valor del coeficiente de actividad $\gamma_\pm$ para una concentración de soluto dada. La mejor estrategia es llevar a cabo medidas del potencial de célula a bajas concentraciones, donde $\gamma_\pm \rightarrow 1$, en lugar de que la actividad sea casi la unidad, donde $\gamma_\pm$ difiere apreciablemente de uno. Consideremos una célula electroquímica consistente en las semicélulas Ag^+/Ag y ENH a 298 K. La reacción es $Ag^+(aq) + 1/2H_2(g) \rightarrow Ag(s) + H^+(aq)$ y $Q = (a_{Ag^+})$. Suponemos que el ión Ag^+ proviene de la disociación de $AgNO_3$. Recordemos que no se puede medir directamente la actividad de un ión individual. Se debe calcular a partir de la actividad medida $a_\pm\gamma$ y haciendo uso de la definición $a_\pm^\nu = a_+^{\nu+}a_-^{\nu-}$. En este caso, $a_\pm^2 = a_{Ag^+}a_{NO_3^-}$ y $a_\pm = a_{Ag^+} = a_{NO_3^-}$. Similarmente, $\gamma_\pm = \gamma_{Ag^+} = \gamma_{NO_3^-}$ y $m_{Ag^+} = m_{NO_3^-} = m_\pm = m$ y E viene dado por

$$E = E^\circ_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F}\ln a_{Ag^+} = E^\circ_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F}\ln(m/m^\circ) + \frac{RT}{F}\ln\gamma_\pm \qquad (11.45)$$

A concentraciones suficientemente bajas, la ley límite de Debye–Huckel es válida y $\log\gamma_\pm = -0.5090\sqrt{m_\pm}$ a 298 K. Usando esta relación, la Ecuación (11.45) se puede reescribir en la forma

$$\begin{aligned} E - 0.05916\ \text{V}\log_{10}(m/m^\circ) &= E^\circ_{Ag^+/Ag} - (0.05916\ \text{V})(0.5090)\sqrt{(m/m^\circ)} \qquad (11.46)\\ &= E^\circ_{Ag^+/Ag} - 0.03011\sqrt{(m/m^\circ)} \end{aligned}$$

El primer miembro de esta ecuación se puede determinar a partir de medidas y representarlo como una función de $\sqrt{(m/m^\circ)}$. El resultado se muestra en la Figura 11.7. Una extrapolación de la línea que mejor se ajusta a los datos a $m = 0$ da E° en la intersección con el eje vertical. Una vez que se ha determinado E°, se puede usar la Ecuación (11.45) para calcular $\gamma_\pm$.

Las células electroquímicas proporcionan un método poderoso para determinar los coeficientes de actividad, porque los potenciales de célula se pueden medir más precisa y fácilmente que las propiedades coligativas tales como la disminución del punto de congelación o la elevación del punto de ebullición. Nótese que pese a que se usó la ley límite de Debye–Hückel para determinar E°, no es necesario usarla para calcular los coeficientes de actividad, una vez que se conoce E°.

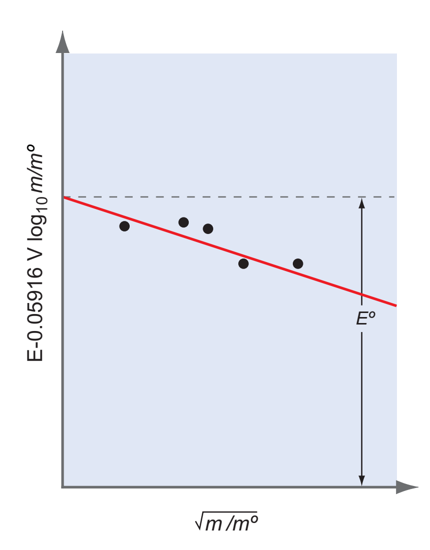


FIGURA 11.7
El valor de E° y el coeficiente de actividad se pueden determinar representando el primer miembro de la Ecuación (11.46) frente a la raíz cuadrada de la molalidad.

11.9 Nomenclatura de la célula y tipos de células electroquímicas

Es útil usar una notación abreviada para describir una célula electroquímica. Esta notación incluye todas las especies implicadas en la reacción de la célula, y los límites de las fases de la célula, que se representan mediante una línea vertical. Como veremos más tarde en esta Sección, los electrodos metálicos aparecen al final de esta notación y la semicélula en la que ocurre la oxidación se escribe a la izquierda y la semicélula en la que ocurre la reducción se escribe a la derecha.

Brevemente, discutimos una pequeña contribución adicional al potencial de la célula que deriva de las diferentes velocidades de difusión de los iones grandes y pequeños en un campo eléctrico. Conforme procede una reacción electroquímica, en un tiempo dado, los iones que se difunden rápidamente a través de una unión líquida, como los H^+, viajarán más lejos que los iones que se difunden lentamente, como el Cl^-. En el estado estacionario, se forma una capa dipolar en esta unión, y se igualan las velocidades de transferencia de iones a través de esta capa dipolar. Este efecto cinético da lugar a un pequeño **potencial de unión** entre los dos líquidos de composición o concentración diferentes. Tal potencial de unión se elimina en gran medida mediante un puente salino. Una interfase con la que se elimina el potencial de unión se indica mediante un par de líneas verticales.

Por ejemplo, la notación abreviada de la célula Daniell conteniendo un puente salino, es

$$\mathrm{Zn}(s)\left|\mathrm{ZnSO_4}(aq)\right\|\mathrm{CuSO_4}(aq)\left|\mathrm{Cu}(s)\right. \tag{11.47}$$

y una célula construida con una semicélula Zn/Zn^{2+} y el electrodo de hidrógeno estándar se describe por

$$\mathrm{Zn}(s)\left|\mathrm{ZnSO_4}(aq)\right\|\mathrm{H^+}(aq)\left|\mathrm{H_2}(g)\right|\mathrm{Pt}(s) \tag{11.48}$$

La reacción global en esta célula es $Zn(s) + 2H^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$. Por convenio, se usa una línea simple para indicar una interfase líquido-líquido en la cual pueda ocurrir una transferencia de carga. En general, en una célula tal, las disoluciones están físicamente separadas por una membrana porosa, para evitar la mezcla de las disoluciones. En ese caso, no se elimina el potencial de unión.

Las reacciones de semicélula y global se pueden determinar a partir de la notación abreviada de la siguiente forma. Se transfiere un electrón del electrodo del extremo izquierdo en la notaciíon abreviada al electrodo del extremo derecho, a través del circuito externo. Entonces se calcula el número de electrones para ajustar la reacción de la semicélula. En el Problema Ejemplo 11.7 se ilustra el procedimiento.

PROBLEMA EJEMPLO 11.7

Determine las reacciones de semicélula y la global para la célula

$$\mathrm{Ag}(s)\left|\mathrm{AgCl}(s)\right|\mathrm{Cl^-}(aq, a_\pm = 0.0010)\left\|\mathrm{Fe^{2+}}(aq, a_\pm = 0.50)\,\mathrm{Fe^{3+}}(aq, a_\pm = 0.10)\right|\mathrm{Pt}(s)$$

Solución

$$\mathrm{Ag}(s) + \mathrm{Cl^-}(aq) \rightarrow \mathrm{AgCl}(s) + e^-$$
$$\mathrm{Fe^{3+}}(aq) + e^- \rightarrow \mathrm{Fe^{2+}}(aq)$$

La reacción global es

$$\mathrm{Ag}(s) + \mathrm{Cl^-}(aq) + \mathrm{Fe^{3+}}(aq) \rightarrow \mathrm{AgCl}(s) + \mathrm{Fe^{2+}}(aq)$$

Solamente después de calcular el potencial de célula se aclara si es espontánea la reacción o su inversa.

Hemos discutido varios tipos de semicélulas. El electrodo de hidrógeno estándar implica el equilibrio entre un gas y una especie disuelta. Un segundo ejemplo es el electrodo de Cl_2/Cl^-, en el que la reacción de reducción es

$$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftarrows 2Cl^-(aq) \qquad E^\circ = +1.36 \text{ V} \tag{11.49}$$

Otro tipo de semicélula frecuentemente utilizado implica a un metal y a un ión metálico en disolución. Las dos semicélulas de la célula Daniell son de esta categoría.

$$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftarrows Zn(s) \qquad E^\circ = -0.76 \text{ V} \tag{11.50}$$

Varias semicélulas constan de un metal, una sal insoluble conteniendo el metal y una disolución acuosa conteniendo el anión de la sal. Dos ejemplos de este tipo de semicélulas son las semicélulas de Ag–AgCl en las que la reacción de reducción es

$$AgCl(s) + e^- \to Ag(s) + Cl^-(aq) \qquad E^\circ = +0.22 \text{ V} \tag{11.51}$$

y el electrodo de calomelanos (cloruro mercurioso), que se usa frecuentemente como electrodo de referencia en las células electroquímicas:

$$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftarrows 2Hg(l) + 2Cl^-(aq) \qquad E^\circ = +0.27 \text{ V} \tag{11.52}$$

En algunas semicélula de oxidación–reducción, ambas especies están presentes en disolución, y el electrodo es un conductor inerte, tal como el Pt, que permite que se efectúe una conexión eléctrica con la disolución. Así en la semicélula Fe^{3+}/Fe^{2+}, la reacción de reducción es

$$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}(aq) \qquad E^\circ = 0.771 \text{ V} \tag{11.53}$$

TABLA 11.3
La serie electroquímica

Reductores más fuertes (El metal se oxida con menos facilidad.)
Oro (potencial de reducción más +)
Platino
Paladio
Plata
Rodio
Cobre
Mercurio
(Hidrógeno; potencial de reducción cero por convenio)
Plomo
Estaño
Niquel
Hierro
Cinc
Cromo
Vanadio
Manganeso
Magnesio
Sodio
Calcio
Potasio
Rubidio
Cesio
Litio (potencial de reducción más negativo)
Reductores menos fuertes (El metal se oxida más fácilmente.)

11.10 La serie electroquímica

Las Tablas 11.1 y 11.2 (*véase* el Apéndice B, Tablas de datos) relaciona los potenciales de reducción de las semicélulas comúnmente usadas. La fem de una célula construida con dos de esas semicélulas con más potenciales de reducción estándar E_1° y E_2°, vienen dadas por

$$E^\circ_{célula} = E_1^\circ - E_2^\circ \tag{11.54}$$

El potencial $E^\circ_{célula}$ será positivo, por tanto, $\Delta G < 0$, si el potencial de reducción de la reacción 1 es más positivo que el de la reacción 2. Por tanto, la fuerza relativa de una especie como agente oxidante deriva del orden del valor numérico de su potencial de reducción en la Tabla 11.2. La **serie electroquímica** mostrada en la Tabla 11.3 se obtiene si se considera la oxidación de los metales neutros a su estado de oxidación más común. Por ejemplo, la entrada del oro en la Tabla 11.3 se refiere a la reacción de reducción

$$Au^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftarrows Au(s) \qquad E^\circ = 1.498 \text{ V}$$

En un par redox formado a partir de dos entradas de la lista de la Tabla 11.3, en la reacción espontánea las especies situadas en la parte alta de la tabla se reducirán y las especies situadas en la parte baja se oxidarán. Por ejemplo, esta lista predice que la reacción espontánea en el par cobre-cinc es $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \leftrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$, y no la reacción inversa.

PROBLEMA EJEMPLO 11.8

Para la reducción del ión permanganato, MnO_4^- a Mn^{2+}, en una disolución ácida, E° es +1.51 V. Las reacciones de reducción y los potenciales estándar para Zn^{2+}, Ag^+ y Au^+ son:

$$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftarrows Zn(s) \qquad E^\circ = -0.7618 \text{ V}$$
$$Ag^+(aq) + e^- \rightleftarrows Ag(s) \qquad E^\circ = 0.7996 \text{ V}$$
$$Au^+(aq) + e^- \rightleftarrows Au(s) \qquad E^\circ = 1.692 \text{ V}$$

¿Cuál de esos metales será oxidado por el ión MnO_4^-?

Solución

Los potenciales de célula suponiendo la reducción del ión permanganato y la oxidación del metal son

$$\text{Zn:} \quad 1.51\text{ V} + 0.761\text{ V} = 2.27\text{ V} > 0$$

$$\text{Ag:} \quad 1.51\text{ V} - 0.7996\text{ V} = 0.710\text{ V} > 0$$

$$\text{Au:} \quad 1.51\text{ V} - 1.692\text{ V} = -0.18\text{ V} < 0$$

Si $E^\circ > 0$, $\Delta G < 0$. Sobre la base del signo del potencial de célula, concluímos que solamente Zn y Ag serán oxidados por el ión MnO_4^-.

11.11 Termodinámica de baterías y células de combustible

Las baterías y las células de combustible son células electroquímicas diseñadas para maximizar la ratio entre la potencia de salida y el peso o volumen de la célula. Las **baterías** contienen los reactantes necesarios para realizar la reacción electroquímica global, mientras que las **células de combustible** se diseñan para aceptar un flujo continuo de reactantes del medio circundante. Las baterías que no pueden recargarse se denominan baterías primarias, mientras que las recargables se denominan baterías secundarias.

Es útil comparar la cantidad relativa de trabajo que se puede producir mediante una reacción electroquímica con el trabajo que produciría una máquina térmica que usara la misma reacción global. El trabajo eléctrico máximo viene dado por

$$w_{eléctrico} = -\Delta G = -\Delta H\left(1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}\right) \tag{11.55}$$

mientras que el trabajo máximo disponible en una máquina térmica reversible operando entre T_1 y T_2 es

$$w_{térmico} = q_{cal}\,\varepsilon = -\Delta H\left(\frac{T_h - T_c}{T_h}\right) \tag{11.56}$$

donde ε es la eficiencia de un motor de calor reversible (*véase* Sección 5.2). Para comparar el trabajo máximo térmico y eléctrico, usamos la reacción global de la familiar bateria de plomo-ácido usada en los coches. Para esta reacción, $\Delta G^\circ = -376.97\,\text{kJ mol}^{-1}$, $\Delta H^\circ = -227.58\,\text{kJ mol}^{-1}$ y $\Delta S^\circ = 501.1\,\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Suponiendo $T_1 = 600$ K, $T_2 = 300$ K y que la batería opera a 300 K, entonces

$$\frac{w_{eléctrico}}{w_{térmico}} = 3.31 \tag{11.57}$$

Este cálculo muestra que se produce mucho más trabajo en la reacción electroquímica que en la reacción térmica. Esta comparación no tiene en cuenta que la batería de plomo-ácido se puede recargar, mientras que la reacción térmica solamente puede funcionar una vez.

11.12 Electroquímica de las baterías comúnmente usadas

La batería de plomo-ácido fué inventada en 1859 y todavía se usa ampliamente en automóviles. Debido a que la potencia requerida para arrancar el motor de un automóvil es del orden de un kilowatio, la capacidad de la corriente de la batería debe ser del orden de un centenar de amperios.

Adicionalmente, lal batería debe ser capaz de 500 a 1500 ciclos de recarga desde una descarga profunda. En la recarga de las baterías, el producto de reacción en forma sólida se debe reconvertir en reactante, también en forma sólida. Como el sólido en general tiene una estructura cristalina y densidad diferentes, la conversión induce estrés mecánico en el ánodo y en el cátodo, que últimamente dan lugar a una desintegración parcial de esos electrodos. Este es el principal factor limitante de los ciclos carga-descarga que puede tolerar una batería.

Los electrodos en la batería de plomo-ácido constan de polvo de Pb, PbO y $PbSO_4$ finamente divididos, soportados por un armazón de Pb. Los electrodos están situados en un recipiente que contiene H_2SO_4 concentrado. Las reacciones de la célula en el cátodo y ánodo son

$$PbO_2(s) + 4H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2e^2 \leftrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l) \qquad E^\circ = 1.685 \text{ V} \qquad (11.58)$$

$$Pb(s) + SO_4^{2-}(aq) \leftrightarrow PbSO_4(s) + 2e^- \qquad E^\circ = -0.356 \text{ V} \qquad (11.59)$$

y la reacción global es

$$PbO_2(s) + Pb(s) + 2H_2SO_4 \leftrightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l) \qquad E^\circ = 2.04 \text{ V} \qquad (11.60)$$

En las reacciones precedentes, la flecha apuntando hacia la derecha indica la dirección de descarga y en dirección opuesta indica la carga.

Se requieren seis de estas células para una batería que proporcione un potencial nominal de 12 V. La batería de plomo-ácido es muy eficiente, más de un 90% de la carga eléctrica empleada para cargar la batería está disponible en la parte de descarga del ciclo. Esto significa que reacciones como la electrolisis del agua juegan un papel mínimo en la carga de la batería. Sin embargo, sólo cerca de un 50% del plomo de la batería se convierte en PbO_2 y $PbSO_4$. Debido a que el Pb tiene una gran masa atómica, esta convertibilidad limitada que disminuye la potencia por unidad de peso es una ventaja para la batería. Las reacciones parásitas también dan lugar a una autodescarga de la célula sin flujo de corriente por el circuito externo. Para la batería de plomo-ácido, la capacidad disminuye por la autodescarga en aproximadamente un 0.5% por día.

Otra batería también frecuentemente empleada es la célula alcalina, de la que se muestra un esquema en la Figura 11.8. Se indican los elementos individuales. En esta célula el ánodo es polvo de cinc y el cátodo está en forma de pasta de MnO_2 mezclada con polvo de carbón para aportar conductividad. Como electrolito se usa KOH. Las reacciones del ánodo y del cátodo son

$$\text{Ánodo: } Zn(s) + 2OH^-(aq) \rightarrow ZnO(s) + H_2O(l) + 2e^2 \qquad E^\circ = 1.1 \text{ V} \qquad (11.61)$$

$$\text{Cátodo: } 2MnO_2(s) + H_2O(l) + 2e^- \rightarrow Mn_2O_3(s) + 2OH^-(aq) \qquad E^\circ = -0.76 \text{ V} \qquad (11.62)$$

La batería de hídruro metálico niquel se emplea en los vehículos que se basan en el uso de un motor dc (corriente continua) para conducir por la ciudad y uno de combustión para la autovía. Un fabricante usa 38 módulos de 6 células, cada una de ellas con un voltaje nominal de 1.2 V y un voltaje total de 274 V para alimentar el vehículo. La capacidad del paquete de baterías es ~1800 W-h. Las reacciones del ánodo y el cátodo son

$$\text{Anodo: } MH(s) + OH^-(aq) \leftrightarrow M + H_2O(l)\ 1\ e^- \qquad E^\circ = 0.83 \text{ V} \qquad (11.63)$$

$$\text{Cátodo: } NiOOH(s) + H_2O(l) + 2e^- \leftrightarrow Ni(OH)_2(s) + OH^-(aq) \qquad E^\circ = 0.52 \text{ V} \qquad (11.64)$$

El electrolito es KOH(*aq*), y la reacción global es

$$MH(s) + NiOOH(s) \leftrightarrow M + Ni(OH)_2(s) \qquad E^\circ = 1.35 \text{ V} \qquad (11.65)$$

donde M designa una aleación que puede contener V, Ti, Zr, Ni, Cr, Co y Fe.

Las baterías de ión litio son de particular interés por dos razones. Debido a que el potencial de célula es elevado (~3.7 V), una sola célula produce casi el mismo voltaje que tres baterías alcalinas en serie. Adicionalmente, como el litio tiene un baja

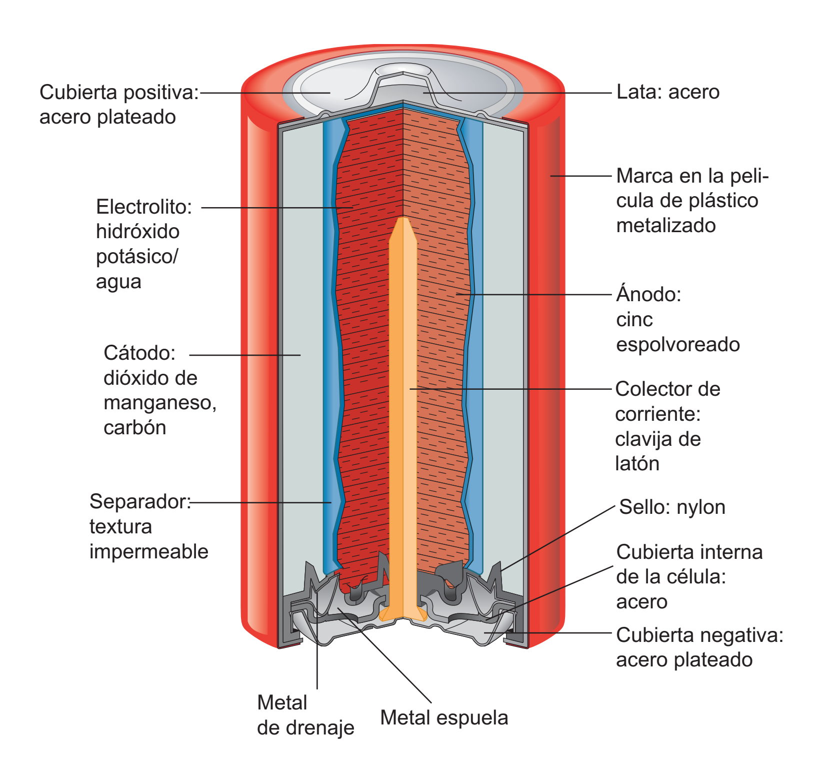


FIGURA 11.8
Diagrama esquemático de una pila alcalina.

masa atómica y un potencial de célula grande, la densidad de energía (A h kg^{-1}) de una célula de litio es mayor que la de un acumulador de plomo, en un factor de ~15. Las baterías recargables de litio tienen las siguientes reacciones de semicélula:

Ánodo: $$LiCoO_2(s) \leftrightarrow Li_{1-n}CoO_2(s) + ne^- \quad (11.66)$$

Cátodo: $$C(s) + nLi^+ + ne^- \leftrightarrow CLi_x \quad (11.67)$$

Las flechas derecha e izquierda indican las direcciones de carga y descarga, respectivamente. La reacción global es

$$LiCoO_2(s) + C(s) \leftrightarrow Li_{1-n}CoO_2(s) + CLi_x \qquad E^\circ \sim 3.7\text{ V} \quad (11.68)$$

y la batería cargada totalmente tiene un potencial de célula de ~3.7 V. La estructura de $LiCoO_2(s)$ y CLi_x se muestran esquemáticamente en la Figura 11.9. CLi_x designa a los átomos de Li intercalados entre hojas de grafito; no es un compuesto estequiométrico.

11.13 Células de combustible

La principal ventaja de las células de combustible sobre las baterías es que se pueden realimentar continuamente y no requieren un tiempo de pausa para la recarga. En las células de combustible se usan varias tecnologías. La mayoría están todavía en estado de investigación y desarrollo, y sólo está disponible como tecnología liberada las células de combustible de ácido fosfórico. Todas las células de combustible usan corrientemente O_2 o aire como oxidante y como combustible H_2, metano o H_2 producido rectificando hidrocarburos o alcoholes. El objetivo de muchas de las investigaciones en curso es desarrollar células de combustible de oxidación directa de metanol. Debido a que el metanol es un líquido con una densidad de energía que sólo es la mitad de la gasolina, almacenar el combustible es un reto de ingeniería mucho menor que almacenar H_2 gaseoso. Una aplicación primitiva de esta tecnología fueron las microcélulas de combustible que desplazaron a las baterías en los computadores y teléfonos celulares. Con una densidad de

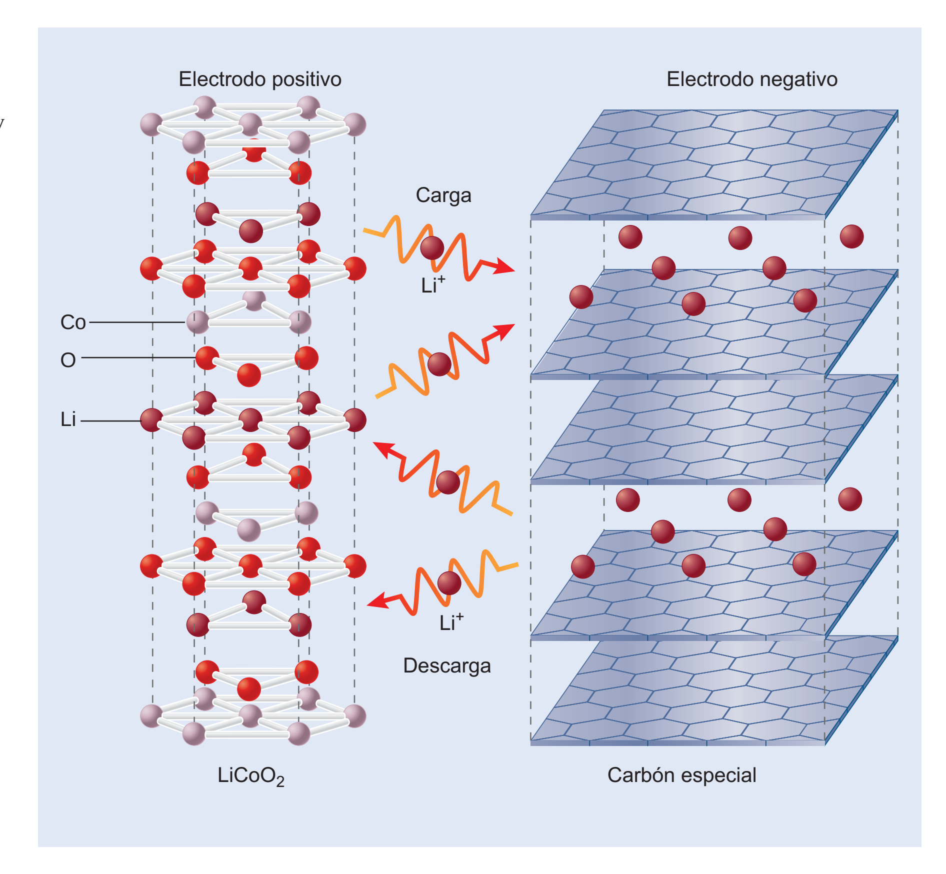


FIGURA 11.9
El voltaje de la célula en una batería de litio se genera por el movimiento del litio entre un lugar en la superficie de $LiCoO_2$ y una posición intercalada entre hojas de grafito.

energía que es un orden de magnitud mayor que en las baterías disponibles con el mismo volumen, las células de combustible tienen mayor incidencia alimetnando a dispositivos manuales. La discusión siguiente está limitada a la tecnología más conocida, la **célula de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC)**.

La célula de combustible de membrana de intercambio de protones usa H_2 y O_2 como reactantes y fueron originalmente usadas por la NASA en los vuelos espaciales Gemini de los 60. Los principios de esta tecnología no han cambiado en los años transcurridos. Sin embargo los avances de la tecnología han aumentado significativamente la potencia generada por unidad de peso, así como por unidad de área de los electrodos. En la Figura 11.10 se muestra un esquema de un PEMFC simple y las reacciones de semicélula relevantes. El ánodo y cátodo tienen canales que transportan H_2 y O_2 al catalizador y a la membrana. Una capa de difusión intermedia asegura la distribución uniforme de los reactantes y la separación de los gases del agua formada en la reacción. La membrana está envuelta con un catalizador (usualmente Pt o aleaciones de Pt) que facilita la formación de H^+ y la reacción entre O_2 y H^+. Las unidades individuales se pueden agrupar para formar una pila de modo que el potencial de la pila es un múltiplo del potencial de la célula individual.

El corazón de esta célula de combustible es la membrana de intercambio de protones, que funciona como un electrolito sólido. Esta membrana facilita el paso de H^+ desde el ánodo al cátodo en el circuito interno, y también evita que los electrones y los iones negativos se muevan en dirección opuesta. La membrana debe ser fina (~10–100 μm) para permitir un transporte rápido de la carga a densidades de corriente razonablemente elevadas y no debe ser reactiva a los potenciales presentes en la célula. Las membranas más usadas son formas poliméricas del ácido perfluorosulfónico. Esas membranas son muy conductoras si están completamente hidratadas. En la Figura 11.11 se describe la estructura interna de dichas membranas. En la Figura 11.11a se ilustra cómo facilita la membrana el transporte de H^+. Describe las membranas como constituidas por cavidades esféricas, o micelas inverti-

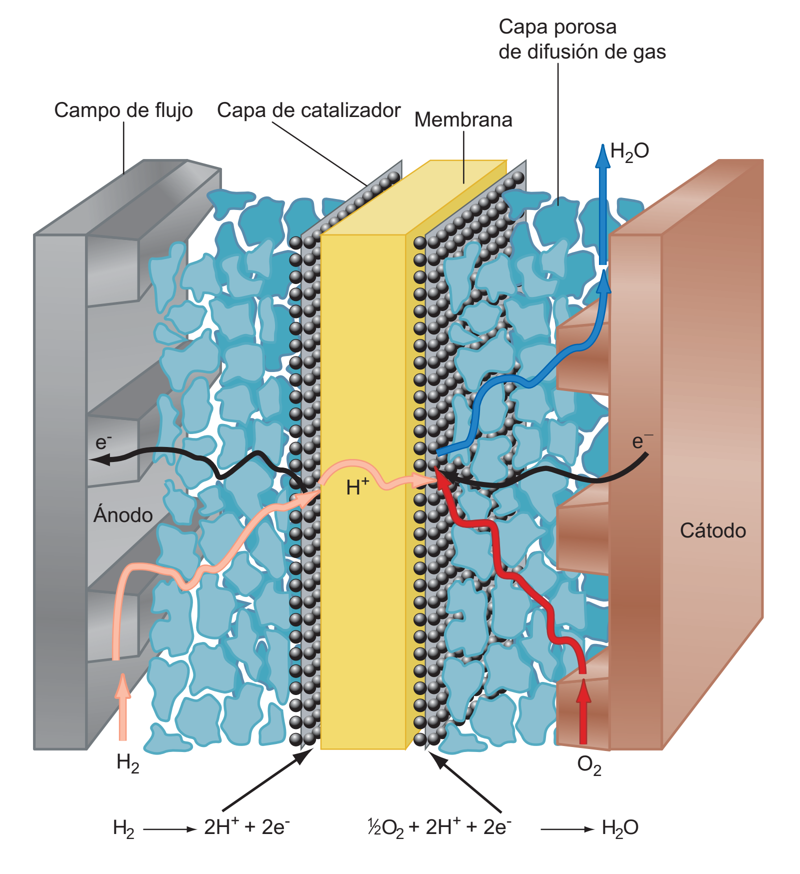


FIGURA 11.10
Diagrama esquemático de una célula de combustible de membrana de intercambio de protones. Se muestran las reacciones de semicélula. Los canales en el ánodo y en el cátodo facilitan el suministro de O_2 y H_2 a la célula y llevan el producto de la reacción H_2O. La capa de difusión de gas asegura que los reactantes están uniformemente distribuidos en la superficie de la membrana.

das de ~4 nm de diámetro, conectadas por canales cilíndricos de ~1 nm de diámetro. El interior de las cavidades y los canales están formados por grupos SO_3^- . El esqueleto $–CF_2$ del polímero proporciona rigidez, hace que las membranas sean noreactivas y aumenta la acidez de los grupos terminales SO_3^-. Los H^+ cargados positivamente pueden migrar a través de esta red bajo la influencia del gradiente de potencial eléctrico en la membrana que deriva de las reacciones de la semicélula. En contraste, las especies cargadas negativamente en una cavidad no pueden migrar a través de la red, debido a que son repelidas por los grupos SO_3^- cargados negativamente en los estrechos canales que conectan las cavidades adyacentes. La Figura 11.11b da una descripción más realista de la red interconectada de cavidades y canales.

La electroquímica de las dos reacciones de semicélula que se muestran en la Figura 11.10 es bien conocida. Los principales retos en la fabricación de una célula de combustible basada en la reacción global $H_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow H_2O$ están relacionados con el mantenimiento de un potencial de célula elevado con la necesaria salida de corriente. Se han seguido varias estrategias para mejorar el rendimiento de las células de combustible de membrana de intercambio de protones. La optimización de la interfase entre el elemento de difusión de gas y la membrana ha sido el área de progreso más importante. El uso de poros y materiales finamente divididos permite maximizar el área de la superficie de los electrodos por unidad de volumen de célula de combustible. La integración cuidadosa del catalizador y la superficie de la membrana también permite minimizar la cantidad del costoso catalizador basado en Pt. Un objetivo futuro es desarrollar las condiciones operativas que no requieren H_2 altamente puro. Corrientemente, se necesita elevada pureza a causa de que trazas (~50 ppm) de CO envenenan la superficie del catalizador de Pt y lo vuelven inactivo para la disociación de H_2. Las células de combustible que operan a temperaturas por encima de100°C son menos sensibles al envenenamiento por CO. Sin embargo, la operación a esas temperaturas requiere membranas de intercambio protónico que usan líquidos iónicos diferentes del agua, para mantener una alta conductividad.

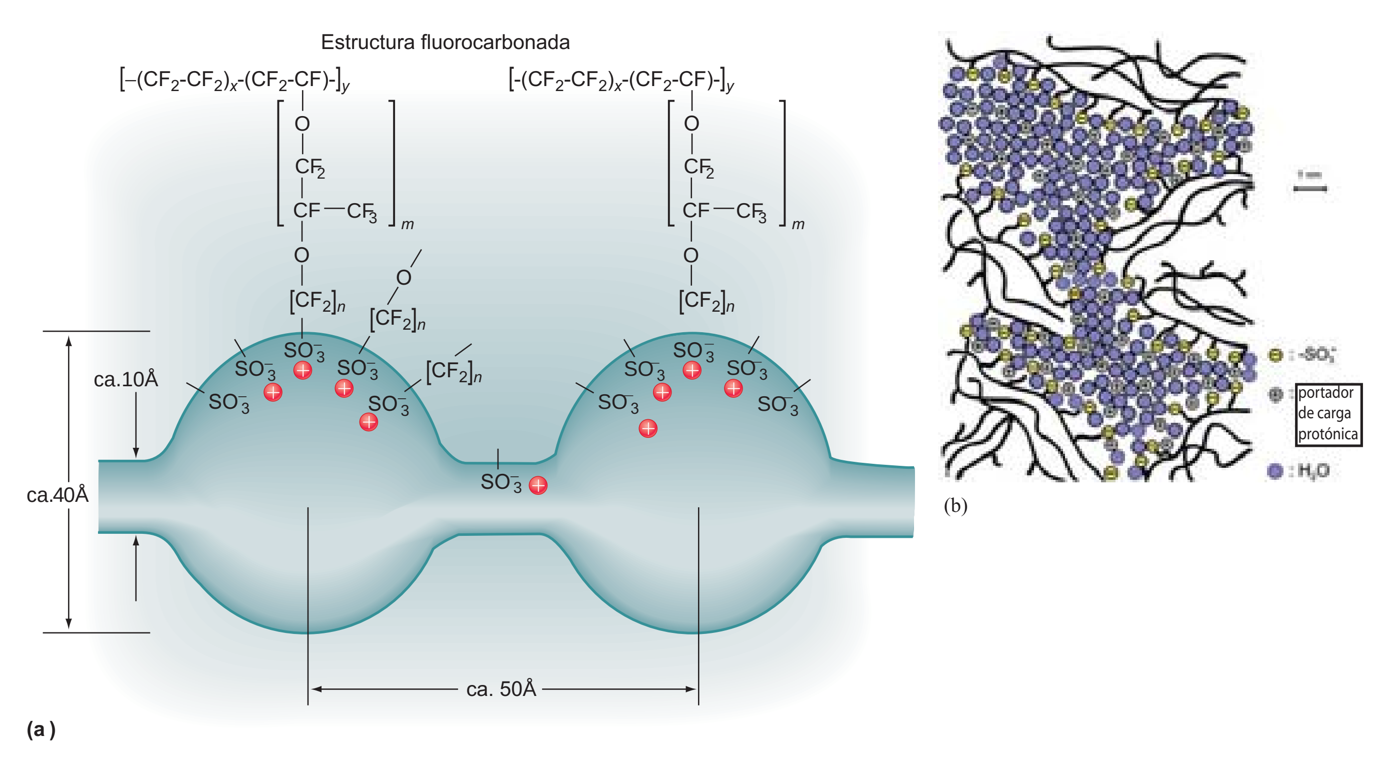


FIGURA 11.11
Diagrama de la membrana de intercambio de protones, indicando los grupos funcionales presentes en las cavidades y en los canales de conexión. [Parte (a) tomada con permiso de C. H. Hamann et al., *Electrochemistry*, Figure 7.6, page 297, Wiley-VCH, New York, 1998; part (b) "A proton exchange membrane." K. D. Kreuer, *Hydrocarbon Membranes*, chapter 33 in W. Vielstich et al., Eds., *Handbook of Fuel Cells*, Volume 3, *Fuel Cell Technology and Applications*, Part 1, Figure 1, page 423, John Wiley and Sons, Ltd, 2003. Courtesy of Dr. Klaus-Dieter Kreuer, Maier Department, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung.]

SUPLEMENTO

11.14 Electroquímica a escala atómica

La reacción de semicélula $Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \leftrightarrow Cu(s)$ solamente describe un proceso global. ¿Qué se conoce de esta reacción a escala atómica? Para enfocar la cuestión nos referimos a un artículo de revisión de Dieter Kolb [*Surface Science* 500 (2002) 722–740].

Primeramente describimos la estructura de la interfase entre la disolución y el electrodo de metal de una célula electroquímica, que se conoce como la doble capa eléctrica. En buena aproximación, la interfase se puede modelar como un condensador de placas paralelas, como se describe en la Figura 11.12a. En esta figura, la placa cargada positivamente es el electrodo de metal y la placa negativa la forman los iones negativos que están rodeados de sus capas de solvatación. Hay dos tipos de iones negativos en la interfase que se distinguen por las interacciones que mantienen en esta región. Específicamente los iones enlazados son aquellos que forman un enlace químico con uno o más átomos metálicos de la superficie del electrodo. Ejemplos de iones enlazados específicamente son Cl^{-} y Br^{-}. Para estos iones es ventajoso formar enlaces con la superficie, porque las moléculas de agua en sus capas de solvatación no están tan fuertemente ligadas como los iones positivos, tales como Na^{+} y K^{+}. En estos iones falta la parte de la capa de solvatación dirigida hacia los átomos del electrodo a los que el ión está enlazado. El plano que pasa por el centro de los iones específicamente adsorbidos se conoce como plano interno de Helmholtz. El segundo tipo de iones que se encuentran próximos al electrodo cargado consisten en iones totalmente solvatados, que se llaman iones no adsorbidos específicamente. El plano que pasa a través del centro de los iones no adsorbidos específicamente se conoce como plano externo de Helmholtz. Los iones positivos totalmente solvatados se encuentran fuera de la doble capa eléctrica.

Como se muestra en la Figura 11.12b, la caída del potencial eléctrico entre el electrodo de metal y la disolución de electroñlito ocurre en una distancia muy pequeña, de aproximadamente 3 nm, resultando un campo eléctrico en la doble capa eléctrica de 3×10^{7} V cm^{-1}. Debido a que la carga que puede ser acomodada en la superficie del electrodo por los iones adsorbidos específicamente y no específicamente es del orden de 0.1–0.2 electrones por átomo de metal en la superficie, la doble capa eléctrica tiene una gran capacidad, del orden de 20–50 μC cm^{-2}. Para una diferencia de potencial típica entre el electrodo y la disolución de ~1 V, la energía almacenada en el condensador interfacial puede ser de 150 kJ kg^{-1}. Como esta densidad es muy elevada, los condensadores electroquímicos se pueden usar para proporcionar energía eléctrica de

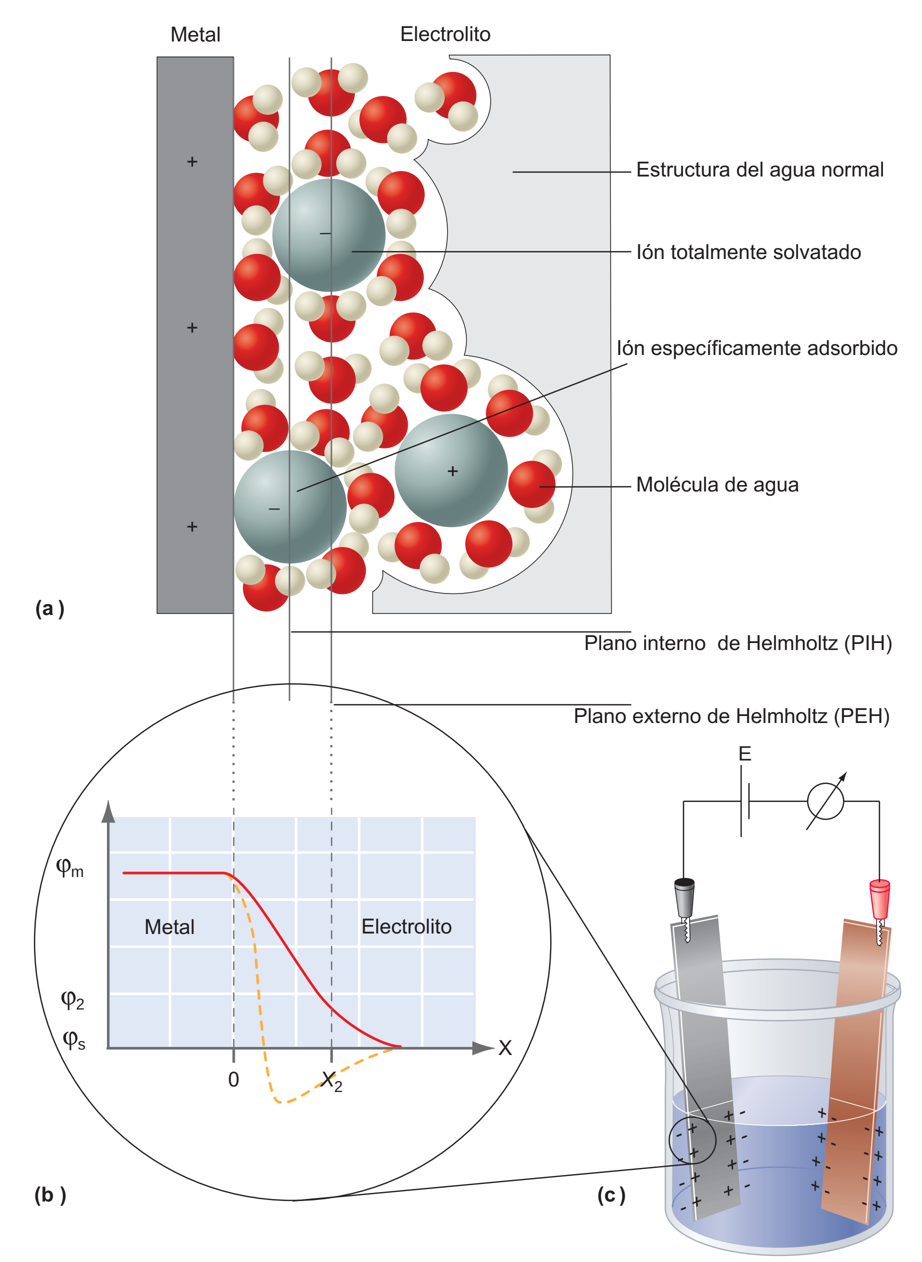


FIGURA 11.12
(a) Doble capa eléctrica, mostrando los iones adsorbidos específica y no específicamente y moléculas de agua y los planos de Helmholtz interno y externo. (b) Variación del potencial eléctrico en la doble capa eléctrica que tiene un espesor ~ 3 nm. Se pueden ver dos líneas que pasan a través del centro de un ión absorbido no específicamente y a través de un con adsorbido específicamente. (c) La céula electroquímica. Se indica la parte que se muestra muy ampliada en los apartados (a) y (b). [Cortesía de Dr. D. M. Kolb, Department of Electrochemistry, University of Ulm.]

reserva en la eventualidad de un fallo en la potencia de los dispositivos electrónicos. Nótese en la Figura 11.12b que el potencial eléctrico tiene una caída al valor medio de la disoluciòn a una distancia de aproximadamente 5 nm. Todos los aspectos importantes de una reacción electroquímica ocurren en esta región inmediatamente adyacente a la superficie del electrodo.

Habiendo descrito la estructura de la disolución adyacente a la superficie de los electrodos, ¿qué puede decirse acerca de la estructura de la superficie del electrodo a escala atómica? Mucho de lo que sabemos de la estructura de la superficie del electrodo a escala atómica se ha conocido usando el microscopio de efecto túnel de barrido (STM ***S****caning* ***T****unneling* ***M****icroscope*) discutido en el Capítulo 16, y se anima al lector a revisar este material antes de proseguir. En un STM, un punzón de metal se sitúa a 0.5–2 nm de una superficie conductora, y a esas distancias los electrones pueden pasar por efecto túnel del punzón a la superficie. La corriente túnel cae exponencialmente con la distancia punzón - superficie. Usando elementos piezoeléctricos, se varía la altura del punzón cuando se barre la superficie para mantener la corriente túnel en un valor constante, típicamente 1 nA. El voltaje aplicado al elemento piezoeléctrico normal a la superficie es una medida directa de la altura sobre la superficie a un punto paralelo a ella. Esos valores de voltaje se usan para construir un mapa topográfico de la superficie. En la Figura 11.13 se muestra una descripción esquemática de un STM.

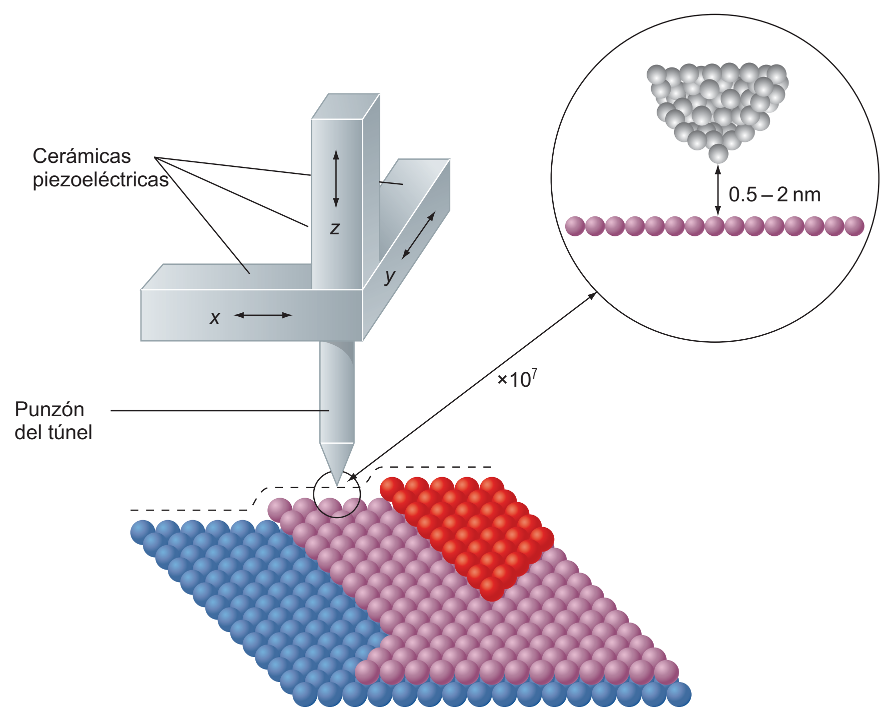


FIGURA 11.13
Descripción esquemática de un STM. Los elementos piezoeléctricos marcados con *x* e *y* se usan para el barrido con el punzón paralelo a la superficie y el elemento *z* se usa para variar la distancia punzón-superficie. La ampliación muestra una imagen muy magnificada de la región entre el final del punzón y la superficie. La línea de trazos es un corte a través de un mapa de contorno de la superficie resultante de la medida. [Cortesía de Dr. D. M. Kolb, Department of Electrochemistry, University of Ulm.]

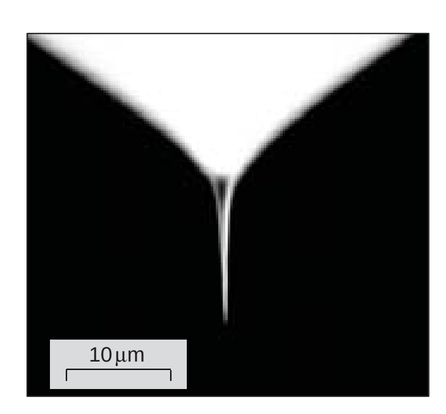
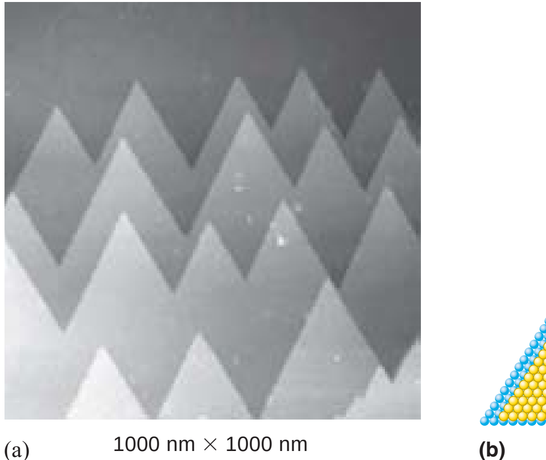


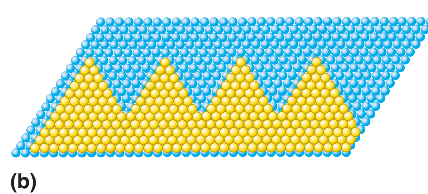
FIGURA 11.14
Se pueden preparar punzones STM muy estilizados usando agua fuerte electroquímico. En un STM electroquímico, el mango del punzón se reviste de un material aislante para suprimir la conducción óhmica entre el punzón y la superficie a través de la disolución de electrolito. [Cortesía de Dr. D. M. Kolb, Department of Electrochemistry, University of Ulm.]

En un STM electroquímico, el punzón se reviste de un material aislante, excepto la vecindad inmediata a la región del efecto túnel, como se ilustra en la Figura 11.14, para evitar el paso de corriente del punzón a la superficie a través de la disolución de electrolito conductora.

La estructura de una superficie electródica en un entorno electroquímico depende de las posibles reacciones que el electrodo pueda sufrir en la disolución, y el potencial aplicado. Para un material como el platino, que no se oxida fácilmente, es posible, mediante una cuidadosa preparación, obtener un electrodo que sea virtualmente idéntico al que se espera de la estructura cristalina del material del electrodo. Un ejemplo de este caso ideal se muestra en la Figura 11.15a para una superficie del electrodo de platino. La gran mayoría de los áto-



(a) 1000 nm × 1000 nm



(b)

FIGURA 11.15
(**a**) Una imagen 1000-nm × 1000-nm STM de un electrodo de platino bien preparado mostrando una capa muy empaquetada de átomos de platino en la superficie. La imagen muestra varias terrazas apiladas, cuya altura difiere en una capa atómica. (**b**) Modelo de bolas mostrando la estructura de capas atómicas subyacente en la imagen (a). Sólo se observan en (a) los bordes de los escalones en los que el borde consta de una fila de átomos muy empaquetados. Nótese el desplazamiento lateral de las sucesivas terrazas cada vez más altas, que son características del apilado en planos de una red cúbica centrada en las caras. [Imagen (a) cortesía de Dr. D. M. Kolb, Department of Electrochemistry, University of Ulm.]

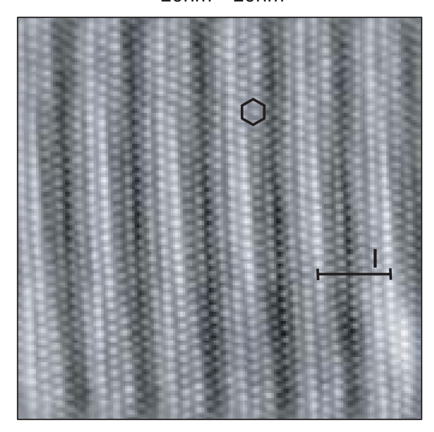


FIGURA 11.16
Una imagen 10-nm × 10-nm de un electrodo de oro bien preparado. Cada punto corresponde a un átomo de Au individual. La capa más superior sufre una reconstrucción para formar una capa muy empaquetada de simetría hexagonal, indicada con el hexágono. Debido a que esta capa hexagonal no coincide con la red cuadrada subyacente, el plano de la superficie está pandeado con la unidad marcada con l repetida. En la parte inferior, E_{SCE} indica que el potencial se mide relativo al electrodo de calomelanos estándar, para el que la reacción de la semicélula es $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-(aq)$. [Cortesía de Dr. D. M. Kolb, Department of Electrochemistry, University of Ulm.]

mos de platino de los electrodos están en sus posiciones de red ideales. Un número mucho más pequeño están localizados en los escalones que aparecen en los bordes de las grandes terrazas que forman las estructuras de largo alcance de la superficie. En la Figura 11.15b se muestra el detalle de la disposición de los átomos de platino en el borde de la terraza. Pese a que los átomos de los escalones son una minoría del total de átomos de la superficie, juegan un papel significativo en los procesos electroquímicos, como mostraremos más adelante.

En el caso del electrodo de platino, la superficie corresponde al plano empaquetado más densamente de la red cúbica centrada en las caras, que tiene la energía superficial más baja. ¿Cuál es la estructura a nivel atómico de la superficie de un electrodo si el plano de la superficie no es el de energía superficial más baja? La Figura 11.16 muestra un ejemplo de este caso. La superficie de oro consta de una disposición cuadrada de átomos de Au en lugar de capas empaquetadas con la energía más baja, que tiene simetría exagonal. Para minimizar su energía, la superficie de más arriba sufre una reconstrucción a una capa empaquetada con la estructura mostrada en la Figura 11.15b. Debido a que la capa superficial hexagonal y la red cuadrada subyacente no tienen la misma simetría, la capa superior del electrodo está pandeada.

El proceso en el que la superficie del electrodo sufre la reconstrucción descrita anteriormente se puede imaginar con un STM electroquímico, como se muestra en la Figura 11.17. Las áreas claras en esta imagen son islas de oro, alrededor de las cuales debe girar la reconstrucción. Debido a la simetría cuadrada de las capas subyacentes, la reconstrucción procede en dos dominios a lo largo de dos direcciones orientadas formando un ángulo de 90° entre sí. Nótense los defectos en las capas reconstruidas que derivan de un meandro de una parte reconstruida de un dominio, defectos que derivan a través de la intersección de dos dominios de orientación diferente, así como los defectos debidos a las islas de Au presentes en la superficie.

Volvamos a la influencia de los defectos de la superficie en las reacciones electroquímicas. Si un electrodo de Au se sumerge en una disolución de $CuSO_4$, y se ajusta apropiadamente el potencial, el Cu se depositará en el electrodo, como se describe en la reacción $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$. ¿Cómo crece la capa de Cu sobre la superficie de Au? La respuesta la proporciona la imagen STM mostrada en la Figura 11.18. La etapa inicial de la película de Cu es la formación de pequeñas islas de Cu que están exclusivamente localizadas en los ejes de los escalones de la superficie subyacente de Au. Esto se puede comprender teniendo en cuenta que el número de coordinación del átomo de Cu en los sitios del oro en el borde del escalón es mayor que en la porción plana de la superficie. Cuanto más cobre se deposita, las islas inicialmente formadas crecen lateralmente y eventualmente emergen para formar una capa uniforme.

Se pueden formular varias conclusiones importantes relativas al crecimiento de las películas de metal depositadas electroquímicamente a partir de estos estudios. El hecho de que se observe crecimiento de las islas en lugar de deposición al azar de átomos de Cu, indica que los átomos de Cu

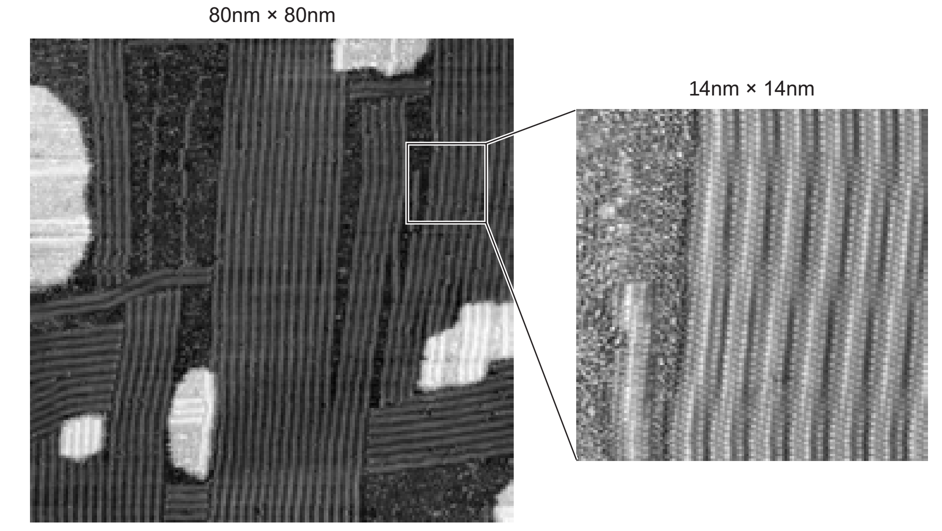


FIGURA 11.17
Imágenes STM de un electrodo de oro en el que la reconstrucción de la capa superior no es completa. Las áreas claras son islas de Au. Nótese que la reconstrucción procede según las dos direcciones perpendiculares. Esto ocurre porque la estructura de red subyacente tiene simetría cuadrada. [Cortesía de Dr. D. M. Kolb, Department of Electrochemistry, University of Ulm.]

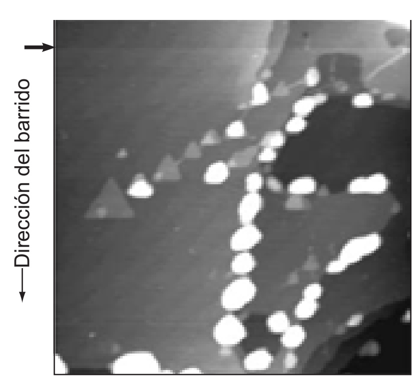


FIGURA 11.18
Imagen de un electrodo de oro en el que se ha depositado electroquímicamente una pequeña cantidad de cobre. Nótese que el Cu se deposita en forma de pequeñas islas que están ancladas al borde de escalones del electrodo de oro subyacentes. La deposición se inicia en la flecha horizontal de la figura. En este punto, el potencial del electrodo crece hasta el valor que permite que tenga lugar la reacción $Cu^{2+1}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Cu(s)$. [Cortesía de Dr. D. M. Kolb, Department of Electrochemistry, University of Ulm.]

inicialmente adsorbidos, tienen una movilidad paralela a la superficie. Se difunden a través de la región limitada de la superficie hasta que encuentran el eje de una isla. Como los sitios de estos ejes tienen un número de coordinación más elevado que los sitios de la terraza, se ligan fuertemente y no se difunden más. La otra conclusión que se puede esbozar es que la película de metal crece en una capa cada vez. No se nuclea una segunda capa hasta que la capa subyacente está casi completada. El crecimiento capa a capa asegura que se forme una película cristalina y compacta.

Como muestra la deposición de Cu sobre un electrodo de oro, los bordes de los escalones juegan un papel central en la formación de las capas depositadas electroquímicamente. Pese a que poco numerosos, los defectos superficiales tales como los bordes de los escalones o sitios vacantes juegan un papel importante en la química de un amplio rango de procesos químicos, incluyendo el craqueo catalítico del petróleo y la corrosión de metales.

La microscopía de efecto túnel de barrido electroquímico ha proporcionado nuevos puntos de vista de los procesos subyacentes a nivel atómico en las disoluciones electroquímicas de un electrodo metálico. Para llevar a cabo estos estudios, se construyó un STM que permitía obtener 25 imágenes por segundo. Una comparación de las imágenes obtenidas con un espaciado temporal muy pequeño permite que los investigadores sigan el proceso. [O. Magnussen et al., *Electrochimica Acta*, 46 (2001), 3725–3733]. Se observó una forma de crecimiento en la que los átomos individuales se añaden a una sola fila del borde de una terraza, como se muestra en la Figura 11.19.

Sin embargo, se observó un segundo e inesperado modo de crecimiento y disolución en el que segmentos enteros de una fila pueden crecer o disolverse colectivamente. Ajustando ligeramente el potencial de electrodo, se puede iniciar bien el crecimiento de Cu o su disolución. La Figura 11.20a muestra una secuencia de imágenes de la disolución del electrodo y la Figura 11.20

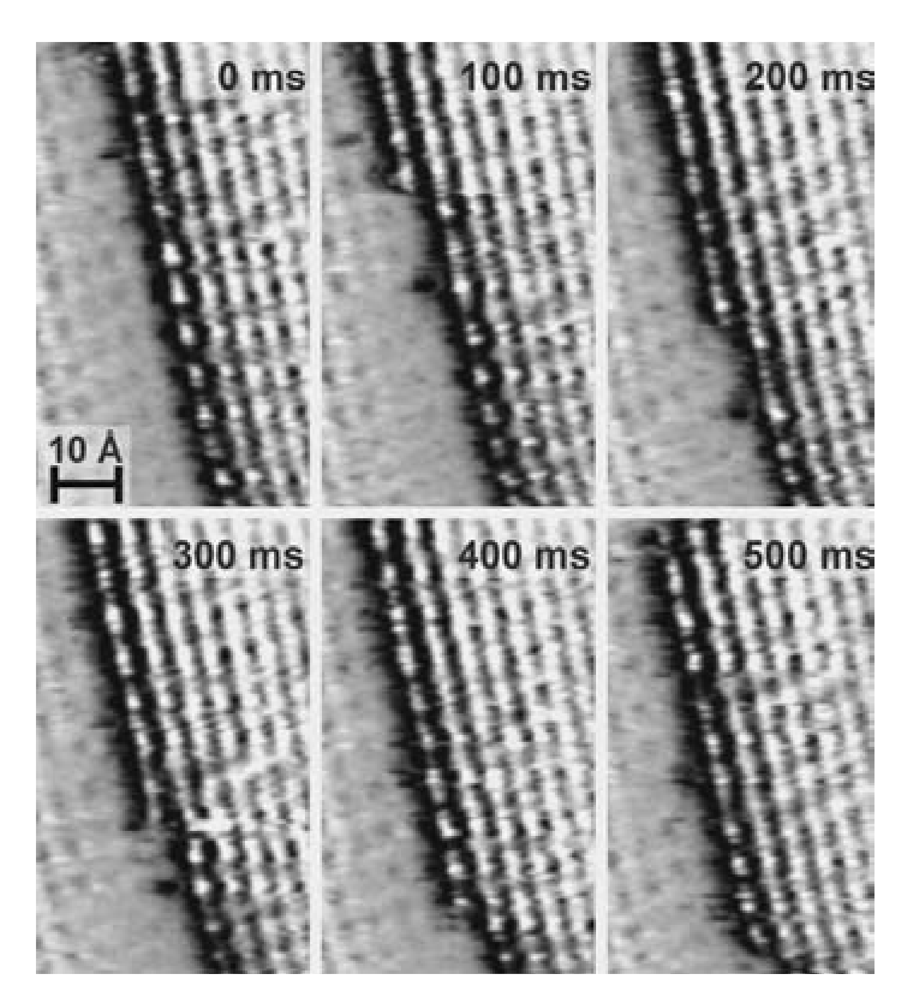


FIGURA 11.19
Se muestran una serie de imágenes tomadas en los intervalos de tiempo indicados cuando el Cu se deposita electroquímicamente sobre un electrodo de cobre. Nótese como crece una fila individual en el borde de la terraza superior desde la primera hasta la última imagen. [Foto cortesía del Profesor Dr. Rolf Jurgen Behm/University of Ulm. Magnussen et al., "In-Situ Atomic-Scale Studies of the Mechanisms and Dynamics of Metal STM," Figure 1, *Electrochemica Acta* 46 (2001), 3725–3733, p. 3727.]

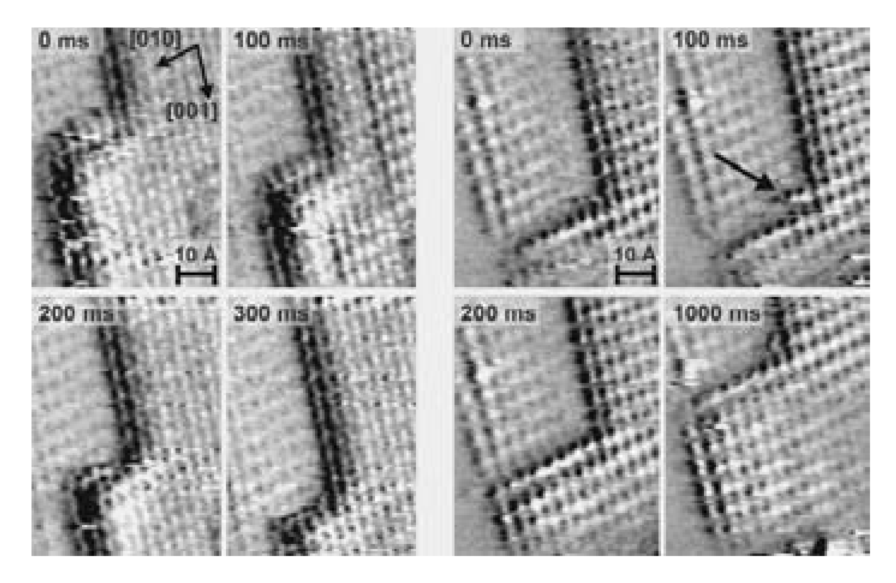


FIGURA 11.20
Ejemplos de la eliminación concertada de todo o de escalones múltiples en un electrodo de cobre: (**a**) disolución y (**b**) crecimiento. Los tiempos a los que se adquirieron las imágenes son relativos al que se muestra en la primera imagen. [Foto cortesía del Profesor Dr. Rolf Jurgen Behm/University of Ulm. Magnussen et al., "In-Situ Atomic-Scale Studies of the Mechanisms and Dynamics of Metal STM," Figure 2, *Electrochemica Acta* 46 (2001), 3725–3733.]

muestra una secuencia de la deposición de Cu sobre el electrodo. En ambos casos, se depositan de una vez filas o segmentos de fila, en lugar de átomo a átomo como se describe en la Figura 11.19.

El electrodo de Cu tiene una simetría cuadrada en este caso, y se podría suponer que el crecimiento y la disolución ocurren con igual probabilidad en una de las dos direcciones, formando un ángulo de 90º entre sí. Sin embargo, las imágenes de la Figura 11.20 indican que no es el caso. El crecimiento o disolución ocurren solamente en la dirección etiquetada como (001) y no en la (010). Este comportamiento es consecuencia de la estructura a nivel atómico de los iones Cl^- del electrolito HCl, adsorbidos específicamente. Esta estructura se muestra en la Figura 11.21, y consta de una red cuadrada que tiene una longiutud de célula unidad más grande que la red de Cu subyacente, y está rotada 45° con respecto a la red de Cu.

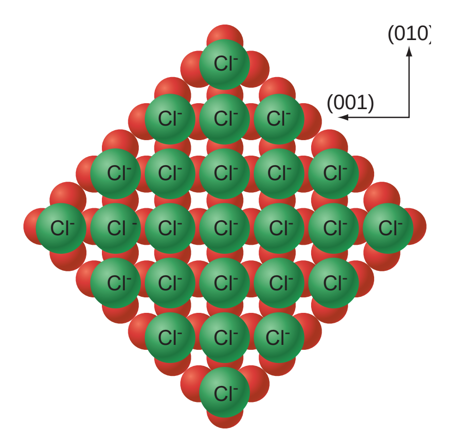


FIGURA 11.21
Como los iones Cl^- son grandes no pueden formar la misma estructura que la superficie de Cu subyacente. En lugar de ello, forman una red cuadrada que está girada 45° con respecto a la célda unidad de cobre.

La capa de Cl^- adsorbido elimina la equivalencia de las direcciones (010) y (001) segúnse muestra en la Figura 11.22. Las roscas formadas en los bordes de los escalones a lo largo de esas dos direcciones tienen estructura diferente. Por tanto, es de esperar que tengan diferente reactividad en el proceso/disolución. Como muestran estos experimentos, los iones específicamente adsorbidos juegan un papel central en una reacción electroquímica.

La posibilidad de usar STM para comprobar que un electrodo es cristalino y tiene una baja densidad de defectos ha facilitado la interpretación de los resultados experimentales obtenidos mediante las técnicas electroquímicas clásicas. Un ejemplo es la voltametría cíclica, en la que el potencial del electrodo se varía linealmente con el tiempo para a continuación invertir el potencial y volver al valor incial. Conforme se varía el potencial se mide la corriente del electrodo. Debido a que el área de una representación de la corriente frente al tiempo es la carga eléctrica, la voltametría cíclica proporciona un camino para identificar regiones de potencial en las que se transfiere una cantidad significativa de carga hacia o desde el electrodo. Esas son las regiones en las que proceden las reacciones electroquímicas. Un ejemplo de voltamograma cíclico para la deposición de menos de una monocapa de Cu sobre un electrodo de oro se muestra en la Figura 11.23.

Los estudios STM muestran que el Cu puede formar una estructura ordenada de baja densidad sobre la superficie que tiene una cobertura saturada en un 0.67 de una monocapa, y una estructura de una monocapa que tiene la misma estructura de la del electrodo de Au subyacente. La deposición de metal comienza a ocurrir a un potencial de 0.4 V y la superficie está totalmente cubierta cuando el potencial ha bajado hasta 0 V. La deposición corresponde a una corriente positiva en la Figura 11.23 (la dirección de barrido es de derecha a izquierda en la figura), y la disolución corresponde a una corriente negativa (izquierda a derecha en la figura). Se observan dos picos bien definidos en ambas direcciones crecimiento y disolución. La fem asociada a esos picos se puede usar para calcular ΔG_f° asociado a la formación de átomos de Cu enlazados químicamente a los sitios de la superficie de Au característicos de las diferentes geometrías de las dos fases de Cu ordenadas. Ambos picos se dan a un potencial menor que el necesario para depositar cobre sobre un

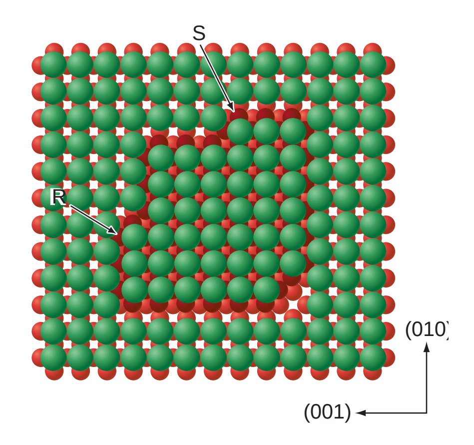


FIGURA 11.22
Los enroscados formados en los bordes de los escalones según las direcciones (010) y (001) tienen estructura una diferente. Esto explica la diferente reactividad observada según esas direcciones, como se muestra en la Figura 11.20. Los pequeños círculos rojos claros y oscuros denotan los átomos de Cu y los círculos grandes verdes denotan los iones Cl^{-} adsorbidos específicamente [Cortesía del Profesor Dr. Rolf Jurgen Behm/University of Ulm.]

electrodo de cobre, debido a que los átomos de Cu están más fuertemente enlazados a los sitios de la superficie en la superficie de Au que en la de cobre. Nos referimos a una deposición bajo potencial para resaltar que el potencial es menor que el esperado para un material depositado sobre sus propias redes. La combinación de la determinación estructural a nivel atómico proporcionado por STM y la relación *I–V* proporcionada por la voltametría cíclica es muy adecuada para comprender los procesos electroquímicos en las superficies.

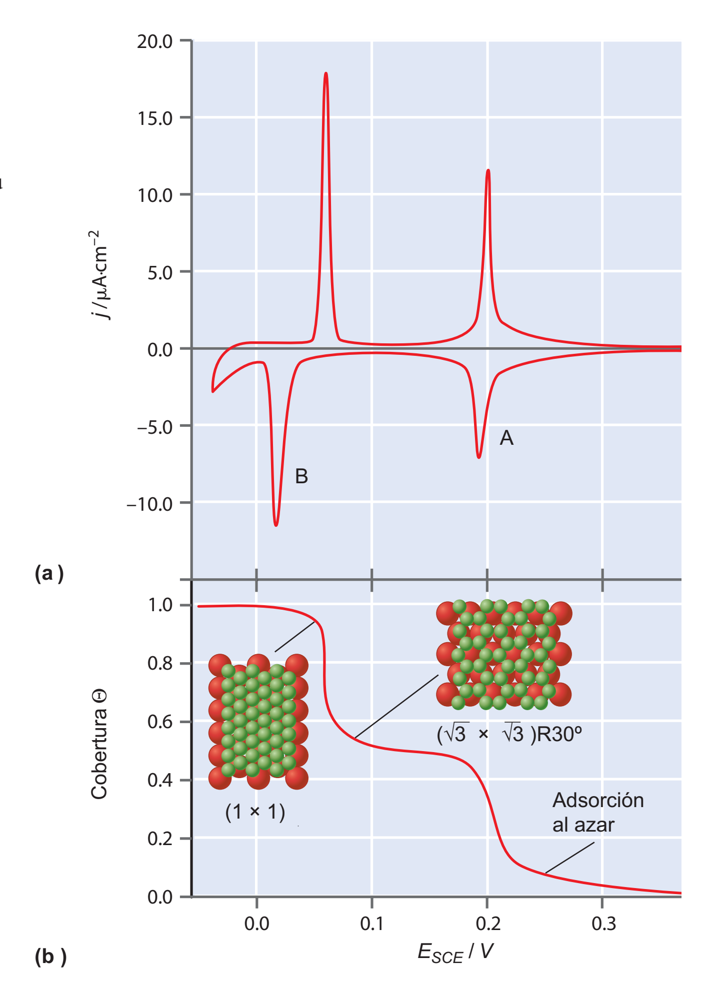


FIGURA 11.23
(**a**) Voltametría cíclica para la deposición/disolución de Cu sobre un electrodo de un cristal único de oro bien ordenado. Midiendo el área bajo los picos, se puede determinar la cantidad total de Cu depositada o disuelta. Este resultado se representa en (**b**). La distancia, en voltaje, de los picos A y B desplazados en el proceso de disolución con respecto a los valores correspondientes al proceso de deposición, es una medida de la velocidad de transferencia de los electrones en el proceso. [Cortesía del Dr. D. M. Kolb, Department of Electrochemistry, Universidad de Ulm.]

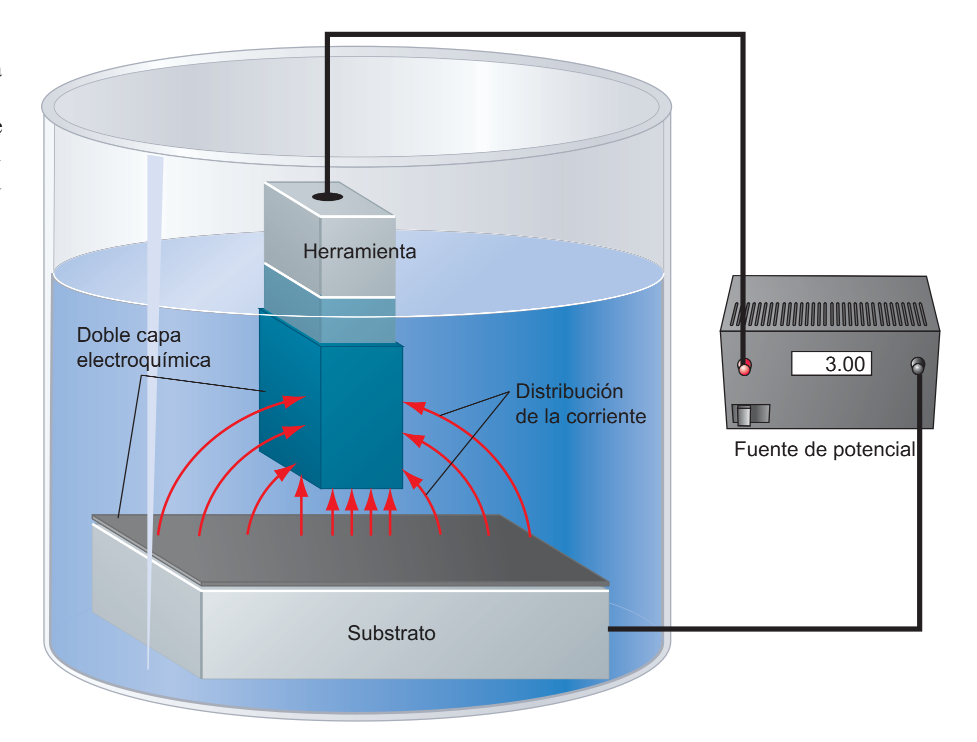


FIGURA 11.24
Caminos posibles de la corriente entre una herramienta y un electrodo sumergido en una disolución de electrolito. Antes de que pueda proceder una reacción, la capacidad de la doble capa eléctrica debe alcanzar su valor total. [Reimpreso con permiso de A. L. Trimmer et al., "Single-Step Electrochemical Machining of Complex Nanostructures with Ultrashort Voltage Pulses," Figure 1, *Applied Physics Letters* 82(19) (2003), 3327, © 2003 American Institute of Physics.]

SUPLEMENTO

11.15 Uso de la electroquímica para mecanizar a nanoescala

Muchas tecnologías actuales requieren la fabricación de dispositivos en miniatura con control dimensional en la escala de micras o nanometros. Por ejemplo, los métodos litográficos que se usan para hacer las plantillas empleadas en la fabricación de los circuitos integrados. Hasta recientemente, las técnicas de mecanizado electroquímicas no han sido capaces de proporcionar un control dimensional menor de 10 μm por una razón relacionada con la capacidad de la doble capa eléctrica. Si se cambia el voltaje externo de una célula electroquímica, ¿cúan lejana está la célula de alcanzar el equilibrio con respecto a la distribución de potencial? Como hemos discutido en la sección previa, la región de la doble capa eléctrica se puede modelar como un gran condensador que debe cargarse hasta el valor del nuevo potencial conforme se cambia el voltaje externo. La corriente debe fluir a través de la disolución de electrolito, que tiene una resistencia óhmica, y la célula se debe modelar como un circuito en serie *R-C* con *R* igual a la resistencia eléctrica de la disolución, y *C* igual a la capacidad de la doble capa eléctrica.

Si se sitúa una herramienta metálica muy próxima a un electrodo, la resistencia asociada al camino de la corriente entre la herramienta y el electrodo, depende del camino, como se muestra en la Figura 11.24. Aquellos caminos inmediatamente por debajo de la herramienta tienen resistencias eléctricas pequeñas. Puede demostrarse que el voltaje independiente del tiempo en el condensador en un circuito en serie *R-C* viene dado por

$$V(t) = V_0(1 - e^{-t/RC}) \tag{11.69}$$

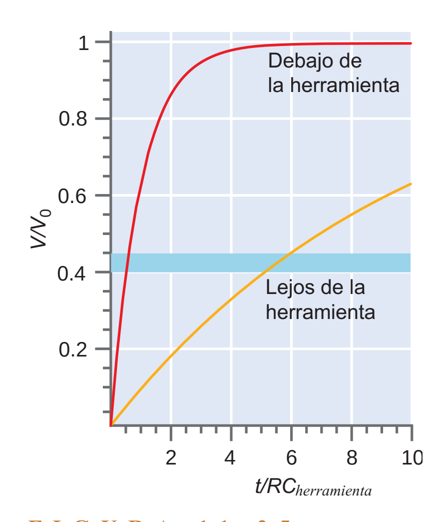
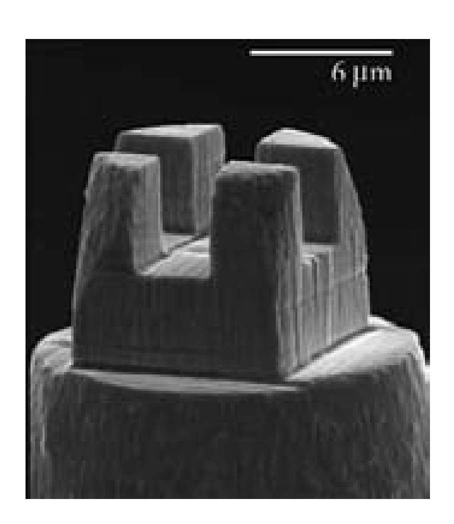
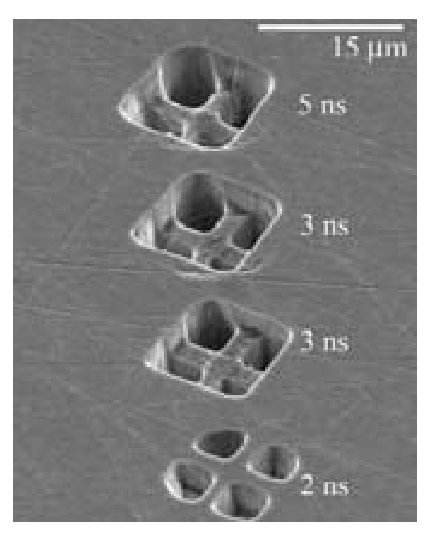


FIGURA 11.25
Ratio V/V_0 en función de $t/RC_{herramienta}$ para un punto debajo de la herramienta y otro delante de la herramienta en un punto en que la resistencia según el camino es 10 veces más elevada.

En la Figura 11.25 se muestra la velocidad a la que crece V/V_0 en un punto de la superficie directamente debajo de la herramienta y un punto situado en una cara de la herramienta. Por debajo de la herramienta, el potencial alcanza su valor total en un tiempo mucho menor que fuera de esta región. Hasta que el potencial no alcance el valor requerido para la reacción química de interés, la reacción no tendrá lugar. Rolf Schuster y colaboradores [*Electrochimica Acta* 48 (2003), 20] han usado este hecho para suministrar el voltaje externo en forma de pulso corto,





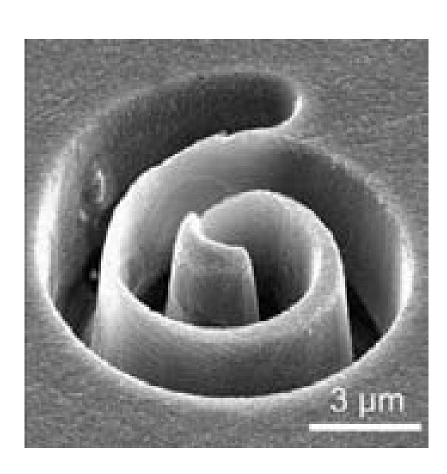


FIGURA 11.26
Resultados obtenidos usando mecanizado electroquímico de niquel en una disolución de HCl con las herramientas mostradas en la imagen de la izquierda. Nótese la dependencia de la resolución de la longitud con la duración del pulso en la imagen del centro. Las imágenes de la izquierda y del centro están tomadas con permiso de A. L. Trimmer et al., *Applied Physics Letters* (2003), 82, 3327–3329; la imagen de la derecha con permiso de M. Kock et al., *Electrochemica Acta* Volume 48, Issues 20–22, 30 September 2003, pages 3213–3219, Fig 7, p. 3218.]

en lugar de como un voltaje dc. En consecuencia, la reacción de interés ocurre directamente bajo la herramienta y lo que se extiende fuera de esta región es despreciable. Por ejemplo, si la reacción de disolución en la que un material se retira de la pieza de trabajo solamente tiene lugar a potenciales más elevados que el indicado por la barra horizontal de la Figura 11.25, sólo tendrá lugar bajo la herramienta con un pulso suficientemente corto. Nótese que si se aplica un potencial dc en lugar de un pulso, la reacción no se localizará.

En la Figura 11.26 se muestran ejemplos de formas que se han generado de esta manera, por disolución de metales. Se ha obtenido una resolución de ~20 nm usando pulsos de 200-ps de duración.

SUPLEMENTO

11.16 Potenciales de semicélula absolutos

Los potenciales de célula relacionados en las Tablas 11.1 y 11.2 (*véase* Apéndice B, Tablas de datos) son medidas relativas al electrodo de hidrógeno estándar. Debido a que una célula electroquímica consta de dos semicélulas, cualquier referencia común a los potenciales de semicélula se cancela cuando se calcula el potencial de célula. Por esta razón, las constantes de equilibrio, coeficientes de actividad y dirección del cambio espontáneo se pueden calcular sin los potenciales de semicélula absolutos. Sin embargo, no hay razón en principio para no determinar los potenciales de semicélula. La dificultad es diseñar un experimento apropiado para medir esta cantidad. Recordemos que poniendo una salida de un voltímetro en un electrodo y la segunda salida en la disolución no obtenemos el potencial de célula discutido en la Sección 11.2. Pese a que no son necesarios para discutir las reacciones electroquímicas, los potenciales de semicélula absolutos son útiles para formular un modelo microscópico de los procesos electroquímicos. Por ejemplo, los valores absolutos de los potenciales de semicélula permiten calcular directamente la energía de Gibbs de solvatación de un ión implicado en una reacción redox, en lugar de relegarlo al cálculo como se esbozó en la Sección 10.2. A continuación describimos un método para determinar los potenciales de célula que formuló R. Gomer y G. Tryson [*J. Chem.*

Phys. 66 (1977), 4413–4424]. La siguiente discusión supone familiaridad con el modelo de la partícula en la caja de la conducción de electrones en un metal (*véanse* Capítulos 15 y 16).

Consideremos la célula electroquímica mostrada esquemáticamente en la Figura 11.27. Se describe la conducción de electrones en cada electrodo metálico usando el modelo de la partícula en una caja estando llenos todos los niveles de energía hasta el nivel más alto ocupado, llamado nivel de Fermi. La distancia vertical corresponde a la energía de una carga test negativa y el eje horizontal corresponde a la distancia. La doble capa actúa como condensador, y desplaza el potencial en la disolución en relación al nivel de Fermi en la cantidad qV_{MS1} o qV_{MS2}, como se muestra en la Figura 11.27. El potencial de la doble capa se describe como lineal en lugar de su variación correcta mostrada en la Figura 11.12. Para extraer un electrón de un metal del nivel de Fermi es necesario proporcionarle una cantidad de energía igual a la **función de trabajo**, ϕ. La función de trabajo de un metal es análoga a la energía de ionización de un átomo, y metales diferentes tienen valores diferentes de la función de trabajo. Debido a la presencia de la doble capa en cada electrodo, un ión cargado negativamente tiene una energía más baja en el seno de la disolución que en la superficie de un electrodo.

¿Cómo reflejar las dos líneas de semicélulas en un diagrama de energía? Esta cuestión se puede responder usando el hecho de que el potencial electroquímico de un electrón en un metal es la energía de Fermi. Si dos metales se ponen en contacto, los electrones fluyen de un metal a otro hasta que el potencial electroquímico del electrón es el mismo en los dos metales. Esto es equivalente a decir que los niveles de Fermi de los dos electrodos tienen la misma energía. El equilibrio

$$M^{n+}(aq) + ne^- \rightarrow M(s) \tag{11.70}$$

que se establece separadamente en cada célula determina la pendiente del potencial eléctrico en la doble capa y, por tanto, desplaza el nivel de Fermi de cada electrodo metálico con relación a la energía en el seno de la disolución. Por tanto, los niveles de Fermi de los dos electrodos están exactamente desplazados en la energía de Gibbs:

$$\Delta G = -eE_{célula} \tag{11.71}$$

¿Cómo se puede definir un potencial de semicélula absoluto que sea consistente con el diagrama de energía de la Figura 11.27? Para responder a esta cuestión, hay que calcular el trabajo reversible y, por tanto, la energía de Gibbs asociada a la reacción de semicélula $M^{n+}(aq) + ne- \rightarrow M(s)$. Por simplicidad, suponemos que $n = 1$. Debido a que G es una función de estado, se puede elegir cualquier camino conveniente entre los estados inicial del átomo metálico en el sólido y el estado final del ión en el seno de la disolución y el electrón en el nivel de Fermi del electrodo. Descomponiendo este proceso global en las etapas individuales mostradas en las siguientes ecuaciones se simplifica el análisis. Se indica ΔG asociada a cada etapa.

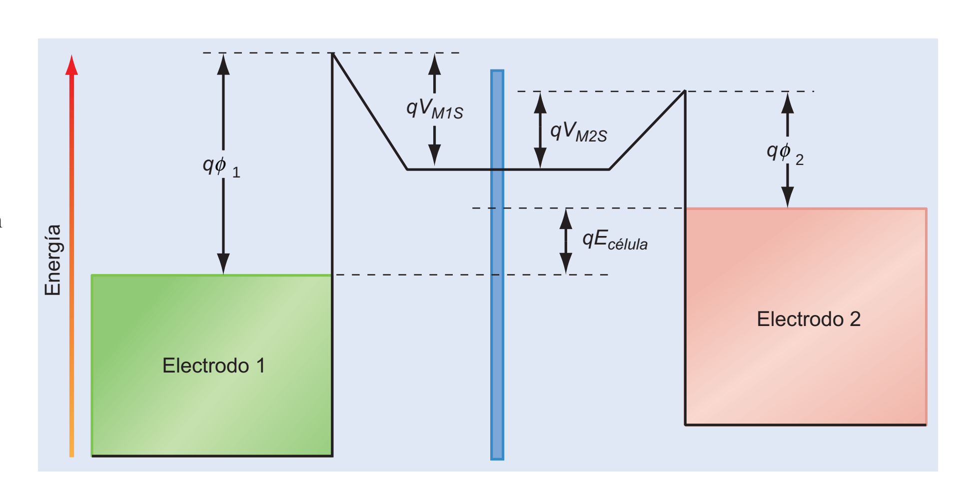


FIGURA 11.27
Un diagrama de energía para una célula. Se muestran las energías asociadas a diferentes potenciales eléctricos como producto de una carga test (negativa en este caso) y la diferencia de potencial. La barra vertical en el centro indica una unión por puente salino. La disminución de la energía en la superficie de la disolución de cada electrodo se debe a la doble capa eléctrica.

$$M_1(g) \rightarrow M_1(g) \qquad \Delta G = \Delta G_{vaporización,1} \qquad (11.72)$$

$$M_1(g) \rightarrow M_1^+(g) + e^-(M_1) \qquad \Delta G = q(I_1 - \phi_1) \qquad (11.73)$$

$$M_1^+(g) \rightarrow M_1^+(\text{disolución, en } M_1) \qquad \Delta G = \Delta G_{solvatación,1} \qquad (11.74)$$

$$M_1^+(aq, \text{ en } M_1) \rightarrow M_1^+(aq, \text{ seno de la dis.}) \qquad \Delta G = qV_{M_1S} \qquad (11.75)$$

Nótese que en la etapa final, el ión solvatado en el electrodo se transfiere a través de la doble capa a la disolución. El proceso global es

$M_1(s) \rightarrow M_1^+(aq, \text{ seno dis.}) + e^-(M_1)$ e ΔG para el proceso global es

$$\Delta G_1 = \Delta G_{vaporización,1} + q(I_1 - \phi_1) + \Delta G_{solvatación,1} + qV_{M_1S} \qquad (11.76)$$

La ecuación análoga para el proceso 2 es

$$\Delta G_2 = \Delta G_{vaporización,2} + q(I_2 - \phi_2) + \Delta G_{solvatación,2} + qV_{M_2S} \qquad (11.77)$$

Si las dos semicélulas están en equilibrio, $\Delta G_1 = \Delta G_2$ y

$$(\Delta G_1^{vap} - \Delta G_2^{vap}) + (\Delta G_1^{solv} - \Delta G_2^{solv}) + q(I_1 - I_2) = q(V_{M_2S} - \phi_2) - q(V_{M_1S} - \phi_1) \qquad (11.78)$$
$$= qE_{célula}$$

La igualdad entre $q(V_{M_1S} - \phi_1) - q(V_{M_2S} - \phi_2)$ con $qE_{célula}$ se deduce del diagrama de energía mostrado en la Figura 11.27.

La ecuación (11.78) muestra que una definición plausible de cada uno de los potenciales de semicélula, en términos de los parámetros físicos del problema viene dadas por

$$E_1 = V_{M_1S} - \phi_1 \quad \text{y} \quad E_2 = V_{M_2S} - \phi_2 \qquad (11.79)$$

Nótese que el potencial de semicélula no es la diferencia del potencial eléctrico entre el electrodo y el seno de la disolución. Solamente si se define el potencial de esta forma será $E = E_1 + E_2$, como puede verse en la Figura 11.27.

Pese a que la Ecuación (11.79) define un potenfcial de semicélula absoluto, los valores numéricos para la semicélula solamente se pueden determinar si se conocen V_{MS} y ϕ. Nótese que la función de trabajo en la Ecuación (11.79) no es la función de trabajo en aire o en el vacío, sino la función de trabajo en la disolución. El valor de ϕ variará en estos diferentes entornos debido a las capas moleculares adsorbidas en la supercficie del metal. Como se discute en la Sección 11.2, V_{MS} no se puede medir directamente usando un voltímetro y una sonda insertadas en la disolución. Sin embargo, V_{MS} se puede medir sin contacto con la disolución usando el montaje experimental mostrado esquemáticamente en la Figura 11.28.

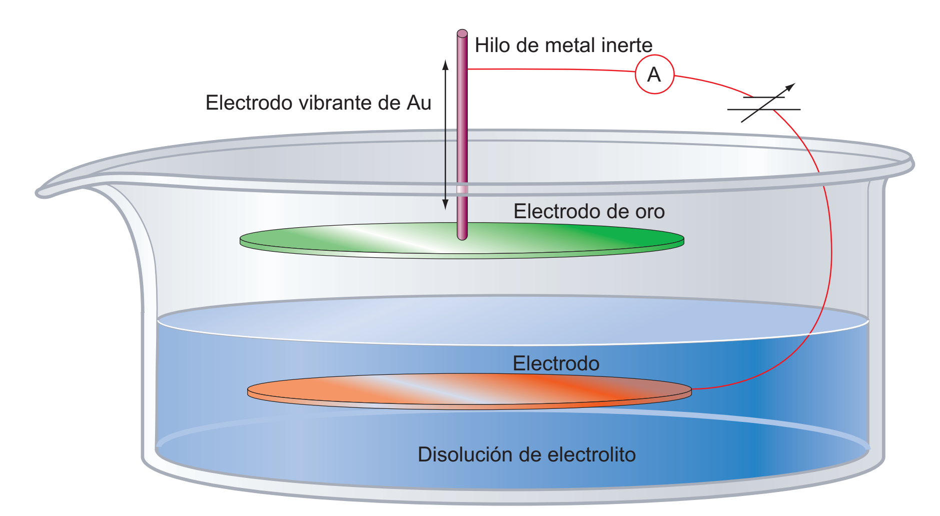


FIGURA 11.28
Aparato usado para determinar potenciales de semicélula absolutos.

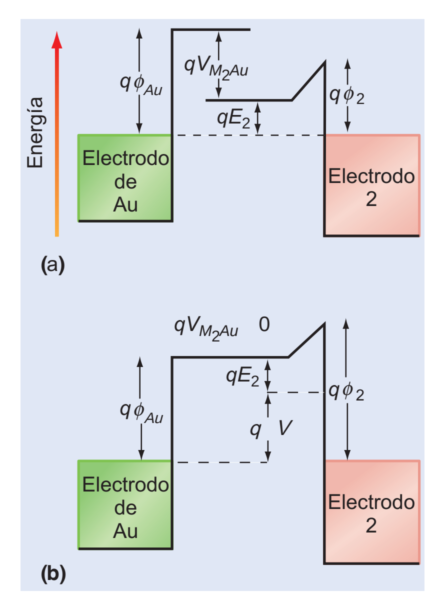


FIGURA 11.29
Diagramas de energía usados para explicar cómo se pueden determinar los potenciales de semicélula absolutos, mediante el experimento ilustrado en la Figura 11.28. (**a**) El voltaje variable en serie con el hilo es igual a cero. (**b**) El voltaje variable se ajusta de forma que el flujo de corriente en el circuito externo es igual a cero.

El electrodo de interés se sumerge en la disolución de electrolito. Un electrodo de referencia (en este caso oro) en forma de placa plana se orienta a la superficie de la disolución de electrolito. Se elige oro porque se conoce la función de trabajo en el aire. El Au y los electrodos metálicos se conectan mediante un hilo metálico y se inserta una fuente de voltaje en el hilo. El electrodo de oro se monta de tal forma que su distancia a la superficie del electrolito se puede variar de forma periódica. El diagrama de energía mostrado en la Figura 11.29 se utiliza para comprender cómo se puede usar el montaje experimental para medir V_{MS}. Conectando el electrodo a la disolución con el electrodo de oro en el aire, sus niveles de Fermi se igualan, como se muestra en la Figura 11.29a. Nótese que no hay potencial de doble capa en el electrodo en el aire. La diferencia de potencial eléctrico del electrodo de oro y la superficie del electrolito se designa mediante V_{M_2Au}.

Debido a la conexión mostrada en la Figura 11.28, el electrodo de Au y la doble capa electroquímica del electrodo sumergido forman un condensador que se carga debido a la diferencia de potencial entre las dos placas que proviene de igualar los niveles de Fermi en los electrodos. Primero consideraremos el caso en el que el voltaje ajustable de la Figura 11.28 se iguala a cero. En la Figura 11.29a se muestra la diferencia de potencial entre la superficie del electrolito y el electrodo de oro paralelo. Cuando se hace vibrar la placa de oro, cambia la capacidad y, por tanto, fluye una corriente alterna por el circuito externo cuando el condensador se carga y descarga alternativamente. A continuación ajustamos cuidadosamente el voltaje variable en el hilo cuando el electrodo de Au vibra hasta que no se detecte paso de corriente en el circuito externo. Si no fluye corriente, la diferencia de voltaje entre el electrodo de Au y la superficie del electrolito debe ser igual a cero. Este caso corresponde al diagrama de energía de la Figura 11.29b. La corriente nula debe corresponder a la condición

$$\Delta V = V_{M_2Au} \tag{11.80}$$

Nótese que en este experimento, V_{MS} se puede determinar experimentalmente sin insertar una sonda en el líquido. Como se conoce ϕ_{Au}, se puede calcular $E_2 = V_{M_2Au} - \phi_{Au}$, y por tanto, se puede determinar el potencial de semicélula absoluto.

Usando este método, Gomer y Tryson [*J. Chem. Phys*. 66 (1977), 4413–4424] determinaron que el potencial de semicélula absoluto del electrodo de hidrógeno estándar es $E^{\circ}_{SHE} = -4.73 \pm 0.05$ V. Una vez que se conoce este valor, se pueden determiar los potenciales de semicélula absolutos de todos los demás potenciales de semicélula, sumando –4.73 V a los valores de las Tablas 11.1 y 11.2 (*véase* Apéndice B, Tablas de datos). La discusión precedente ha omitido la referencia a una capa dipolar pequeña que existe en la superficie de una disolución acuosa, debido a la orientación preferencial de los dipolos del agua en la interfase aire-agua. Pese a la magnitud de este dipolo no se puede medir directamente, y los cálculos indican que su magnitud es ~50 mV. Este valor se ha tenido en cuenta para obtener el resultado $E^{\circ}_{SHE} = -4.73 \pm 0.05$ V.

Una vez que son conocidos los potenciales de semicélula absolutos, se puede calcular la cantidad importante (por otro lado inaccesible experimentalmente) $\Delta G_{solvatación}$. De las Ecuaciones (11.72) a (11.75), la relación entre el potencial de semicélula y los parámetros energéticos de esas ecuaciones es

$$E_{semicélula} = -\frac{1}{q}(\Delta G_{vaporización} + \Delta G_{solvatación} + Iq) \tag{11.81}$$

Esta ecuación permite que se determine $\Delta G_{solvatación}$ de un ión individual a partir del potencial de semicélula apropiado. La energía de Gibbs de solvatación calculada de esta forma está en buen acuerdo con los valores calculados a partir del modelo de Born, si los radios iónicos obtenidos de las estructuras cristalinas se corrigen con el agua de solvatación como se discute en la Sección 10.2.

Vocabulario

ánodo
batería
cargado
cátodo
célula Daniell
célula de combustible
célula de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC)
célula electroquímica
constante de Faraday
ecuación de Nernst
electrodo de referencia
fuerza electromotriz (fem)
función de trabajo
neutro
potencial de unión
potencial electroquímico
puente salino
serie electroquímica

Cuestiones sobre conceptos

C11.1 ¿Cuál es la diferencia entre potencial químico y potencial electroquímico para un ión y para una especie neutra en disolución? ¿Bajo qué condiciones es igual el potencial electroquímico al potencial químico de un ión?

C11.2 Demostre que si $\Delta G_f^\circ(H^+, aq) = 0$ para toda T, el potencial del electrodo de hidrógeno estándar es cero.

C11.3 Para determinar los potenciales de célula estándar, se llevan a cabo medidas en disoluciones muy diluídas en lugar de a actividad unidad. ¿Por qué se hace así?

C11.4 Explique por qué la magnitud del trabajo máximo disponible en una batería puede ser mayor que la magnitud de la entalpía de reacción para la reacción global.

C11.5 La dependencia con la temperatura del potencial de una célula es sumamente pequeña. ¿Qué nos dice esto acerca de la termodinámica de la reacción de la célula?

C11.6 ¿Por qué la capacidad de un condensador electrolítico es tan elevada, comparada con los condensadores convencionales?

C11.7 ¿Pueden influir en las reacciones del electrodo los iones adsorbidos específicamente en la doble capa electroquímica ?

C11.8 ¿Cómo se puede concluir de la Figura 11.18 que los átomos de Cu se pueden difundir rápidamente en un electrodo de oro bien ordenado en una célula electroquímica?

C11.9 ¿Cómo es posible depositar Cu sobre un electrodo de Au a un potencial más bajo que el correspondiente a la reacción $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \leftrightarrow Cu(s)$?

C11.10 ¿Por qué es posible lograr el mecanizado electroquímico de alta resolución aplicando un voltaje de pulso en lugar de un voltaje dc al electrodo que está siendo mecanizado?

Problemas

P11.1 Calcule $\Delta G^\circ_{reacción}$ y la constante de equilibrio a 298.15 K para la reacción $Hg_2Cl_2(s) \rightarrow 2Hg(l) + Cl_2(g)$.

P11.2 Calcule $\Delta G^\circ_{reacción}$ y la constante de equilibrio a 298.15 K para la reacción

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 3\,H_2(g) + 8\,H^+(aq) \rightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l).$$

P11.3 Usando potenciales de semicélula, calcule la constante de equilibrio a 298.15 K para la reacción $2\,H_2O(l) \rightarrow 2\,H_2(g) + O_2(g)$. Compare la respuesta con la calculada usando los valores de ΔG_f° de la Tabla 11.1 (*véase* Apéndice B). ¿Cuál es el valor de E° para la reacción global que hace que los dos métodos coincidan exactamente?

P11.4 Para la reacción de semicélula $AgBr(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Br^-(aq)$, $E^\circ = +0.0713$ V. Usando este resultado y $\Delta G_f^\circ(AgBr, s) = -96.9$ kJ mol^{-1}, determine $\Delta G_f^\circ(Br^-, aq)$.

P11.5 Para la reacción de semicélula $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-(aq)$, $E^\circ = 10.27$ V. Usando este resultado y $\Delta G_f^\circ(AgBr, s) = -96.9$ kJ mol^{-1}, determine $\Delta G_f^\circ(Cl^-, aq)$.

P11.6 Buscando las reacciones de semicélula apropiadas, calcule la constante de equilibrio a 298.15 K para las siguientes reacciones:

a. $4\,NiOOH + 2\,H_2O \rightarrow 4\,Ni(OH)_2 + O_2$

b. $4\,NO_3^- + 4\,H^+ \rightarrow 4\,NO + 2\,H_2O + 3\,O_2$

P11.7 Usando las reacciones de semicélula apropiadas, calcule la constante de equilibrio a 298.15 K para las siguientes reacciones:

a. $2\,Cd(OH)_2 \rightarrow 2\,Cd + O_2 + 2H_2O$

b. $2MnO_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 4OH^- + O_2$

P11.8 Considere la célula $Hg(l)|Hg_2SO_4(s)|FeSO_4(aq, a = 0.0100)|Fe(s)$.

a. Escriba la reacción global.

b. Calcule el potencial de la célula, la constante de equilibrio para la reacción de la célula y ΔG° a 25°C.

P11.9 Determine las reacciones de semicélula y la reacción de célula global, calcule el potencial de célula y determine la constante de equilibrio a 298.15 K para la célula

$$Cu(s)|Cu^{2+}(aq, a_{Cu^{2+}} = 0.0150)\|H^+(aq, a_{H^+} = 0.100)|H_2(g)|Pt(s)$$

¿Es espontánea la reacción de la célula tal como está escrita?

P11.10 Determine las reacciones de semicélula y la reacción de célula global, calcule el potencial de la célula y determinar la constante de equilibrio a 298.15 K para la célula

$$Ag(s)|AgCl(s)|Cl^-(aq, a_{Cl^-} = 0.00500)\|Cd^{2+}(aq, a_{Cd^{2+}} = 0.100)|Cd(s)$$

¿Es espontánea la reacción de la célula tal como está escrita ?

P11.11 Determine las reacciones de semicélula y la reacción de célula global, calcule el potencial de la célula y determine la constante de equilibrio a 298.15 K para la célula

$$Pt(s)|Mn^{2+}(aq, a_\pm = 0.0150),$$
$$Mn^{3+}(aq, a_\pm = 0.200)\|Zn^{2+}(aq, a_\pm = 0.100)|Zn(s)$$

¿Es espontánea la reacción de la célula tal como está escrita ?

P11.12 El potencial de semicélula para la reacción $O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e- \rightarrow 2H_2O$ es 11.03 V a 298.15 K cuando $a_{O_2} = 1$. Determine a_{H^+}.

P11.13 Nos dan las siguientes reacciones de célula:

$Pd^{2+}(aq) + 2e^- \leftrightarrow Pd(s)$ $\quad E^\circ = 0.83$ V

$PdCl_4^{2-}(aq) + 2e^- \rightleftarrows Pd(s) + 4Cl^-(aq)$ $\quad E^\circ = 0.64$ V

a. Calcule la constante de equilibrio para la reacción

$$Pd^{2+}(aq) + 4Cl^-(aq) \rightleftarrows PdCl_4^{2-}(aq)$$

b. Calcule ΔG° para esta reacción.

P11.14 Determine E° para la reacción $Cr^{2+} + 2e^- \rightarrow Cr$ a partir del potencial de reducción del electrón para Cr^{3+} y el potencial de reducción de tres electrones para Cr^{3+} dado en la Tabla 11.1 (*véase* el Apéndice B).

P11.15 La célula acumulador de Edison se describe por

$$Fe(s)|FeO(s)|KOH(aq, a)|Ni_2O_3(s)|NiO(s)|Ni(s)$$

y las reacciones de semicélula son las siguientes:

$Ni_2O_3(s) + H_2O(l) + 2e^- \leftrightarrow 2NiO(s) + 2OH^-(aq)$ $\quad E^\circ = 0.40$ V

$FeO(s) + H_2O(l) + 2e^- \leftrightarrow Fe(s) + 2OH^-(aq)$ $\quad E^\circ = -0.87$ V

a. ¿Cuál es la reacción de la célula global?

b. ¿Cómo depende el potencial de la célula de la actividad de KOH?

c. ¿Cuánto trabajo eléctrico se puede obtener por kilogramo de materiales activos de la célula?

P11.16 Determiner K_{ps} para AgBr a 298.15 K usando la célula electroquímica descrita por

$$Ag(s)|AgBr(s)|Br^-(aq, a_{Br^-})\|Ag^+(aq, a_{Ag^+})|Ag(s)$$

P11.17 El potencial estándar E° para una célula dada es 1.100 V a 298.15 K y $(\partial E^\circ/\partial T)_P = -6.50 \times 10^{-5}$ V K^{-1}. Calcule $\Delta G^\circ_{reacción}, \Delta S^\circ_{reacción}$ y $\Delta H^\circ_{reacción}$. Suponga que $n = 2$.

P11.18 Para una reacción de célula global dada, ΔS°_R $\Delta S^\circ_R = 17.5$ J mol^{-1} K^{-1} y $\Delta H^\circ_R = -225.0$ kJ r. Calcule E° y $(\partial E^\circ/\partial T)_P$. Suponga que $n = 1$.

P11.19 Considere la célula Daniell para las molalidades: $Zn(s)|ZnSO_4(aq, 0.300m)\|CuSO_4(aq, 0.200m)|Cu(s)$. El coeficiente de actividad $\gamma_\pm$ tiene el valor de 0.1040 para $CuSO_4$ y 0.08350 para $ZnSO_4$ a las concentraciones indicadas. Calcule E haciendo el coeficiente de actividad igual a la molalidad y usando los anteriores valores de $\gamma_\pm$. ¿Cuál es el error relativo si se usan las concentraciones en lugar de las actividades?

P11.20 El potencial de semicélula estándar para la reacción $O_2(g) + 4H+(aq) + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$ es 11.03 V a 298.15 K. Calcule E para una disolución 0.500 molal de HCl para $a_{O_2} = 1$ (a) suponiendo que la a_{H^+} es igual a la molalidad y (b) usando el coeficiente de actividad iónico medio para esta concentración, $\gamma_\pm = 0.757$. ¿Cuál es el error relativo si se usan las concentraciones en lugar de las actividades?

P11.21 Considere la reación de semicélula $O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O$. ¿En qué factor cambian n, Q, E y E° si todos los coeficientes estequiométricos se multiplican por un factor dos? Justifique las respuestas.

P11.22 El potencial de célula, E para $Pt(s)|H_2(g, a_{H_2} = 1)|H^+(aq, a_{H^+} = 1)\|NaCl(aq, m = 0.300)|AgCl(s)|Ag(s)$ es + 0.260 V. Determine γ_{Cl^-} suponiendo que $\gamma_\pm = \gamma_{Na^+} = \gamma_{Cl^-}$.

P11.23 Considere la célula Daniell, para la que la reacción total es $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$. Las concentraciones de $CuSO_4$ y $ZnSO_4$ son 2.500 y 1.100×10^{-3} m, respectivamente.

a. Calcule E haciendo las actividades de las especies iónicas igual a sus molalidades.

b. Calcule $\gamma_\pm$ para cada una de las disoluciones de semicélula, usando la ley límite de Debye–Huckel.

c. Calcule E usando los coeficientes de actividad iónicos medios determinados en el apartado (b).

P11.24 Considere la célula $Pt(s)|H_2(g, 1\,atm)|H^+(aq, a = 1)|Fe^{3+}(aq), Fe^{2+}(aq)|Pt(s)$ dando que $Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$ y $E^\circ = 0.771$ V.

a. Si el potencial de célula es 0.712 V, ¿Cuál es la ratio de $Fe^{2+}(aq)$ a $Fe^{3+}(aq)$?

b. ¿Cuál es la ratio de esas concentraciones si el potencial de la célula es 0.830 V?

c. Calcule la fracción de hierro presente como $Fe^{3+}(aq)$ para potenciales de célula de 0.650, 0.700, 0.750, 0.771, 0.800 y 0.900 V. Represente el resultado en función del potencial de la célula.

P11.25 Considere el par Ox + e- ↔ Red con las especies oxidada y reducida a actividad unidad. ¿Cuál debe ser el valor de E° para esta semicélula si el reductor de esta semicélula libera hidrógeno a 1 atm de

a. una disolución ácida con $a_{H^+} = 1$?

b. agua a pH = 7?

c. el hidrógeno es mejor agente reductor en disolución ácida o básica?

P11.26 Considere la reacción de semicélula AgCl(s) + e- ↔ Ag(s) + Cl-(aq). Si μ° (AgCl, s) = 2109.71 kJ mol^{2+} y si E° = +0.222 V para esta semicélula, calcule la energia de formación de Gibbs estándar de Cl^-(aq).

P11.27 Se han obtenido los datos de la siguiente tabla para el potencial de la célula $\text{Pt}(s)|\text{H}_2(g, f = 1\text{ atm})|\text{HCl}(aq, m)|\text{AgCl}(s)|\text{Ag}(s)$ en función de m a 25°C.

m (mol kg^{-1})	E (V)	m(mol kg^{-1})	E (V)	m (mol kg^{-1})	E (V)
0.00100	0.57915	0.0200	0.43024	0.500	0.27231
0.00200	0.54425	0.0500	0.38588	1.000	0.23328
0.00500	0.49846	0.100	0.35241	1.500	0.20719
0.0100	0.46417	0.200	0.31874	2.000	0.18631

a. Determine E° usando un método gráfico.

b. Calcule $\gamma_\pm$ para HCl a m = 0.00100, 0.0100 y 0.100 mol kg^{-1}.

P11.28 Harnet y Hamer [*J. American Chemical Society* 57 (1935), 33] proporcionaron los valores del potencial de célula $\text{Pt}(s)|\text{PbSO}_4(s)|\text{H}_2\text{SO}_4(aq, a)|\text{PbSO}_4(s)|\text{PbO}_2(s)|\text{Pt}(s)$ para un amplio rango de temperaturas y concentraciones de H_2SO_4. en $1m$ H_2SO_4, y sus resultados fueron descritos mediante $E(V) = 1.91737 + 56.1\times10^{-6}t + 108\times10^{-8}t^2$, donde t es la temperatura en la escala de Celsius. Calcule ΔG, ΔH y ΔS para la reacción de la célula a 0° y 25°C.

P11.29 Entre 0° y 90°C, se describe el potencial de la célula $\text{Pt}(s)|\text{H}_2(g,\ f = 1\text{ atm})|\text{HCl}(aq, m = 0.100)|\text{AgCl}(s)|\text{Ag}(s)$ mediante la ecuación $E(V) = 0.35510 - 0.3422\times10^{-4}t - 3.2347\times10^{-6}t^2 + 6.314\times10^{-9}t^3$, donde t es la temperatura en la escala de Celsius. Escriba la reación de la célula y calcule ΔG, ΔH y ΔS para la reacción de la célula a 50°C.

P11.30 Considere la reacción Sn(s) + Sn^{4+}(aq) ↔ 2Sn^{2+}(aq). Si el estaño metálico está en equilibrio con una disolución de Sn^{2+} en la que $a_{Sn^{2+}} = 0.100$, ¿cuál es la actividad del Sn^{4+} en equilibrio?

CAPÍTULO 12

De la Mecánica Clásica a la Mecánica Cuántica

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

Conforme los científicos fueron capaces de investigar el reino atómico, se desarrolló la Mecánica Cuántica para explicar las inconsistencias encontradas entre los resultados de las medidas y las predicciones de la Física Clásica. Esta última predice que todos los cuerpos a una temperatura distinta de cero grados kelvin irradian una cantidad infinita de energía. También predice incorrectamente que la energía cinética de los electrones producidos al iluminar una superficie metálica en el vacío es proporcional a la intensidad de la luz, y no puede explicar la difracción de un electrón por un sólido cristalino. Los investigadores conocían por los experimentos, que los átomos constan de un núcleo pequeño, cargado positivamente, rodeado por una nube de electrones difusa. La Física Clásica, sin embargo, predice que el átomo es inestable y que los electrones caerán en espiral hacia el núcleo irradiando energía al entorno. Estas inconsistencias entre la teoría clásica y las observaciones experimentales proporcionó el estímulo para el desarrollo de la Mecánica Cuántica. ■

12.1 ¿Por qué estudiar Mecánica Cuántica?

Imaginemos lo difícil que sería para los humanos desenvolvernos en un mundo gobernado por principios subyacentes que no se reconocen. No seríamos capaces de calcular la trayectoria de un proyectil, ni comprender por qué una trompa girando permanece recta , o diseñar un automóvil que recorra más distancia para una cantidad dada de combustible. Del mismo modo, no podríamos lanzar un satélite sin saber cómo depende la fuerza gravfitacional de la distancia o construir un espectrómetro de masas sin saber cómo depende la fuerza que actúa sobre un ión, del campo magnético. Esto aboga por una amplia comprensión de los principios científicos.

La Química es una ciencia molecular; la meta de los químicos es comprender el comportamiento macroscópico en términos de las propiedades de las móleculas individuales. Por ejemplo, el H_2 es un buen combustible, porque la energía liberada en la formación de H_2O es mucho mayor que la necesaria para romper los enlaces de los reactantes O_2 y H_2. Como veremos en este capítulo, en la primera década del siglo XX, llegó a estar claro que la Física Clásica era incapaz de explicar por qué era inestable la estructura atómica de un núcleo cargado positivamente rodeado por electrones. La Física Clásica también fue incapaz de explicar por qué el grafito conducía la electricidad y el diamante no lo hace, por qué la luz emitida por una lámpara de descarga de hidrógeno aparece solamente a un número de ondas pequeño y por qué el ángulo de enlace en el H_2O es diferente al del H_2S.

Estas deficiencias de la Física Clásica pusieron de manifiesto que era necesario otro modelo físico para describir los átomos y las moléculas. En un periodo de unos 20 años, se desarrolló la Mecánica Cuántica y los científicos descubrieron que todos los fenómenos citados anteriormente que no se podían comprender con la Física Clásica, se podían explicar usando la Mecánica Cuántica. Como veremos, el hecho central que distingue la Mecánica Clásica de la Mecánica Cuántica es la dualidad onda-corpúsculo. A nivel atómico, electrones, protones y luz se comportan todos como ondas o como partículas. Es el experimiento el que determina si se observará un comportamiento ondulatorio o corpuscular.

Aunque no lo sepamos, estamos preparados para usar la Mecánica Cuántica. Damos por sentada la estabilidad del átomo con su núcleo central cargado positivamente rodeado de una nube electrónica, el láser del reproductor de CD, el circuito integrado de la computadora y el enlace químico. Sabemos que la espectroscopía infrarroja proporciona una vía útil para identificar los compuestos químicos y que la espectroscopía de resonancia magnética nuclear proporciona una herramienta poderosa para obtener la imagen de los órganos internos de los humanos. Sin embargo, las técnicas espectroscópicas no serían posibles si los átomos y las moléculas pudieran tener cualquier valor de la energía como predice la Física Clásica. La Mecánica Cuántica predice que los átomos y las moléculas solamente pueden tener energías discretas y por tanto, proporciona una base para comprender todas las espectroscopías.

La tecnología se basa, de forma creciente, en la Mecánica Cuántica. Por ejemplo, la computación cuántica, en que un estado puede describirse por cero y uno en lugar de cero o uno, es un área de investigación muy activa. Si las computadoras cuánticas se pueden construir finalmente, serán mucho más poderosas que las computadoras actuales. Los cálculos mecanocuánticos de las propiedades químicas de las moléculas biológicamente importantes ahora son lo suficientemente precisos como para que se puedan diseñar moléculas para una aplicación específica antes de que se comprueben en el banco del laboratorio. A medida que muchas ciencias, como la Biología, cada vez están más focalizadas a nivel molecular, mayor número de científicos necesitan ser capaces de pensar en términos de modelos mecanocuánticos. Por tanto, la Mecánica Cuántica es una parte esencial del conocimiento químico básico.

12.2 La Mecánica Cuántica proviene de la interacción de experimentos y teoría

Las teorías científicas ganan aceptación si pueden hacer más comprensible el mundo alrededor de nosotros. Un hecho clave de la validación de las teorías como modelos útiles es comparar el resultado de un experimento nuevo con la predicción de las teorías comúnmente aceptadas. Si el experimento y la teoría están de acuerdo, ganamos confianza en el modelo subyacente en la teoría, si no, el modelo necesita ser modificado. Al final del siglo XIX, la teoría electromagnética de Maxwell unificaba el conocimiento existente en las áreas de electricidad, magnetismo y ondas. Esta teoría, combinada con el bien establecido campo de la mecánica clásica, abrió una nueva era de madurez de las Ciencias Físicas. Muchos científicos de esa era creían que quedaba poca cosa por entender en las ciencias naturales. Sin embargo, la creciente capacidad de los científicos para sondear los fenómenos naturales a nivel atómico pronto demostró que no era así. El campo de la Mecánica Cuántica se inició a principios de 1900 cuando los científicos fueron capaces de investigar los fenómenos naturales a esta novedosa escala atómica. Varios experimentos claves demostraron que las predicciones de la Física Clásica eran inconsistentes con los resultados experimentales. Varios de esos experimentos se describen con más detalle en este Capítulo con objeto de demostrar el importante papel que tuvieron los experimentos —y continúan teniendo— para estimular el desarrollo de las teorías que describen el mundo natural. Esos experimentos estimularon a los científicos prominentes de la era para formular la Mecánica Cuántica.

En el resto del capítulo, se presenta la evidencia experimental de dos propiedades clave que distinguen la Físicia Clásica de la Cuántica. El primero de estos es la **cuantización**. La energía a nivel atómico no es una variable continua, sino que va en paquetes discretos llamados *cuantos*. La segunda propiedad clave es la **dualidad onda-partícula**. A nivel atómico, las ondas de luz tienen propiedades de ondas, y los átomos, como las

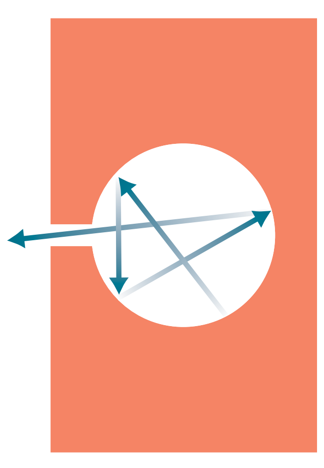


FIGURA 12.1
Un cuerpo negro idealizado. Un sólido cúbico a alta temperatura emite fotones desde el interior de una superficie esférica. Los fotones se reflejan varias veces antes de emerger a través de un canal estrecho. La reflexión asegura que la radiación está en equilibrio térmico con el sólido.



12.1 y 12.2 Radiación del cuerpo negro

partículas subatómicas, tales como los electrones, tienen propiedades de ondas. Ni la cuantización ni la dualidad onda-partícula eran conceptos conocidos hasta que se llevaron a cabo los experimentos descritos en las secciones 12.3 a 12.7.

12.3 Radiación del cuerpo negro

Pensemos en el calor que se percibe del rescoldo de una hoguera en una noche fría. La energía que absorbe el cuerpo es irradiada por el carbón ardiente. Una idealización de este sistema que es más útil para el estudio teórico es un bloque de metal caliente al rojo con una cavidad esférica en su interior que se puede observar a través de un orificio lo suficientemente pequeño como para que no se vean perturbadas las condiciones de su interior. En la Figura 12.1 se muestra un cuerpo negro ideal. Bajo condiciones de equilibrio entre el campo de la radiación dentro de la cavidad y la pieza de materia ardiente, la teoría electromagnética clásica puede predecir qué frecuencias de la luz, ν, son irradiadas y sus magnitudes relativas. El resultado es

$$\rho(\nu,T)\,d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\,\overline{E}_{osc}\,d\nu \qquad (12.1)$$

En esta ecuación, ρ es la densidad espectral, que tiene unidades de energía × (volumen)$^{-1}$ × (frecuencia)$^{-1}$. La densidad espectral es función de la temperatura, T, y la frecuencia ν. La velocidad de la luz es c, y $\overline{E}_{osc}$ es la energía promedio de un dipolo oscilante en el sólido. En otras palabras, la **densidad espectral** es la energía a la frecuencia ν por unidad de volumen y unidad de frecuencia almacenada en el campo electromagnético del cuerpo negro radiante. La base de este modelo es que los dipolos eléctricos oscilantes, como pueden interpretarse los núcleos atómicos y sus electrones asociados son la fuente de la energía irradiada.

El factor $d\nu$ aparece en ambos miembros de esta ecuación debido a que nos preguntamos por la densidad de energía observada en el intervalo de frecuencias de anchura $d\nu$ centrada en la frecuencia ν. La teoría clásica predice, además, que la energía media de un oscilador está relacionada con la temperatura simplemente por

$$\overline{E}_{osc} = kT \qquad (12.2)$$

donde k es la constante de Boltzmann. Combinando estas dos ecuaciones obtenemos una expresión para $\rho(\nu,T)\,d\nu$, la cantidad de energía por unidad de volumen en el intervalo de frecuencia entre n y $n + dn$ en equilibrio con un cuerpo negro a la temperatura T:

$$\rho(\nu,T)\,d\nu = \frac{8\pi kT\nu^2}{c^3}\,d\nu \qquad (12.3)$$

Es posible medir la densidad espectral de la radiación emitida por un cuerpo negro, y el resultado es el que se muestra en la Figura 12.2 para varias temperaturas, junto al resultado predicho por la teoría clásica. Las curvas experimentales tienen un comportamiento similar. La densidad espectral tiene un máximo relaticamente ancho y disminuye tanto a bajas como a altas frecuencias. El desplazamiento del máximo a altas frecuencias al aumentar la temperatura concuerda con nuestra experiencia de que si se suministra más potencia a una estufa eléctrica, su color cambia desde rojo apagado hasta amarillo (frecuencia creciente).

La comparación de la distribución de densidad espectral predicha por la teoría clásica, con la observada experimentalmente para $T = 6000$ K, es particularmente instructiva. Las dos curvas muestran un comportamiento similar a bajas frecuencias, pero la curva teórica sigue creciendo con la frecuencia como muestra la Ecuación (12.3). Como el área bajo las curvas $\rho(\nu,T)$ frente a ν da la energía total por unidad de volumen del campo del cuerpo negro, la teoría clásica predice que ¡un cuerpo negro emitirá una cantidad infinita de energía a toda temperatura por encima del cero absoluto! Está claro que esta predicción es incorrecta, pero a comienzos del siglo XX los científicos estaban muy confundidos sobre dónde estaba equivocada la teoría.

Mirando los datos como los que se muestran en la Figura 12.2, el físico alemán Max Planck fue capaz de desarrollar algunas ideas iluminadoras que finalmente dieron lugar a la comprensión de la **radiación del cuerpo negro**. Se comprendió entonces que el origen de la radiación

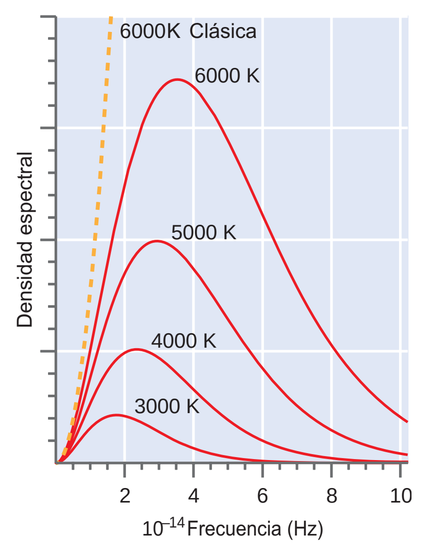


FIGURA 12.2
Las curvas rojas muestran la intensidad de la luz emitida por un cuerpo negro ideal en función de la frecuencia a diferentes temperaturas. La curva de trazos muestra las predicciones de la teoría clásica para $T = 6000$ K.

del cuerpo negro era la vibración de los dipolos eléctricos que emitían la radiación a la frecuencia a la que oscilaban. Planck vió que la discrepancia entre el experimento y la teoría clásica ocurría a alta y no a bajas frecuencias. La ausencia de radiación de alta frecuencia a baja temperatura evidenciaba que los osciladores dipolares de alta frecuencia solamente estaban activos a altas temperaturas. Como altas temperaturas se corresponden con altas energías, Planck razonó que la Ecuación (12.2) no era correcta. Esto le llevó a postular que la energía de la radiación era proporcional a la frecuencia. Esto supuso una desviación radical de la teoría clásica, en la que la energía almacenada en el campo de la radiación es proporcional al cuadrado de la amplitud, pero independiente de la frecuencia. Podemos seguir la línea de razonamiento de Planck comprobando que salvo que se ponga una gran cantidad de energía en el cuerpo negro (alta temperatura) no es posible excitar los osciladores de alta energía (alta frecuencia).

Planck encontró que se podía lograr una concordancia entre la teoría y el experimento solamente si se suponía que la energía irradiada por los dipolos venía dada por la relación

$$E = nh\nu \tag{12.4}$$

La constante de Planck, h, inicialmente fue una constante de proporcionalidad desconocida y n un entero positivo ($n = 0, 1, 2, \ldots$). La frecuencia ν es continua, pero a una ν dada, la energía está cuantizada, de acuerdo con la Ecuación (12.4). Fue la introducción de esta relación entre la energía y la frecuencia la que dio paso a la nueva era de la Física. La energía en la teoría clásica es una cantidad continua, lo que significa que puede tomar todos los valores. La Ecuación (12.4) establece que las energías irradiadas por un cuerpo negro no son continuas, sino que pueden tomar sólo una serie discreta de valores para cada frecuencia. Esta suposición supuso una separación radical de la teoría clásica, y su principal justificación fue el acuerdo que se podía obtener entre teoría y experimento. Usando la Ecuación (12.4) y algo de Física Clásica, Planck obtuvo la siguiente relación:

$$\bar{E}_{osc} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \tag{12.5}$$

Conviene obtener un valor aproximado de $\bar{E}_{osc}$ a partir de esta ecuación para dos límites, a saber, a altas temperaturas, donde $h\nu/kT \ll 1$, y a bajas temeraturas, donde $h\nu/kT \gg 1$. A altas temperaturas, la función exponencial de la Ecuación (12.5) se puede desarrollar mediante una serie de Taylor-Mclaurin (*Véase* el suplemento de Matemáticas, Apéndice A), dando

$$\bar{E}_{osc} = \frac{h\nu}{(1 + h\nu/kT + \ldots) - 1} = kT \tag{12.6}$$

justamente lo que predice la teoría clásica. Sin embargo, para bajas temperaturas, correspondientes a $h\nu/kT \gg 1$, el denominador de la Ecuación (12.5) se hace muy grande y $\bar{E}_{osc}$ tiende a cero. Como los osciladores de alta frecuencia tienen una energía media que tiende a cero a temperaturas bajas y moderadas, no contribuyen a la energía irradiada.

Usando la Ecuación (12.5), Planck obtuvo en 1901 la siguiente fórmula general para la densidad de radiación espectral de un cuerpo negro:

$$\rho(\nu, T)d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu \tag{12.7}$$

El valor de la constante h no era conocido y Planck lo usó como parámetro para ajustar los datos. Fue capaz de reproducir los datos experimentales a todas las temperaturas con un solo parámetro ajustable, h, que mediante medidas más precisas tiene el valor de $h = 6.626 \times 10^{-34}$ J s. Pese a que obtener este grado de acuerdo fue un logro notable, la explicación de Planck, que se basaba en la suposición de que la energía de la radiación llega en paquetes discretos o cuantos, inicialmente no fue aeptada. Sin embargo, poco después la explicación de Einstein del efecto fotoeléctrico vino en apoyo a la hipótesis de Planck.

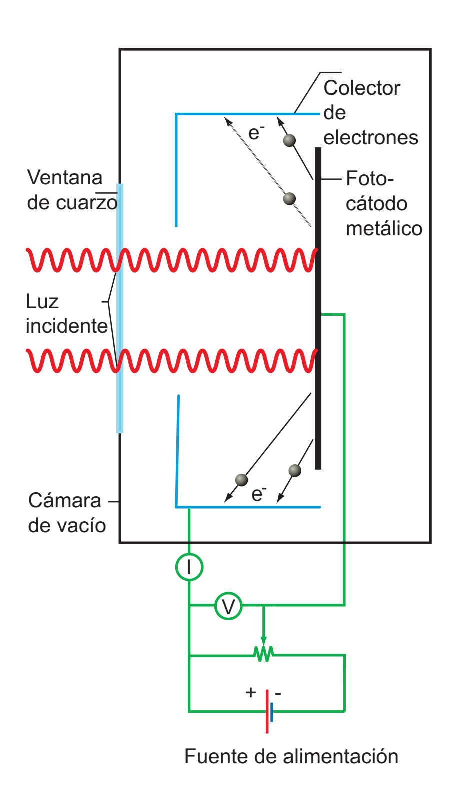


FIGURA 12.3
Los electrones emitidos por la superficie bajo iluminación inciden en el colector, que está a un potencial eléctrico apropiado para atraerlos. El experimento se lleva a cabo en una cámara de vacío para impedir las colisiones y la captura de electrones por las moléculas de gas.

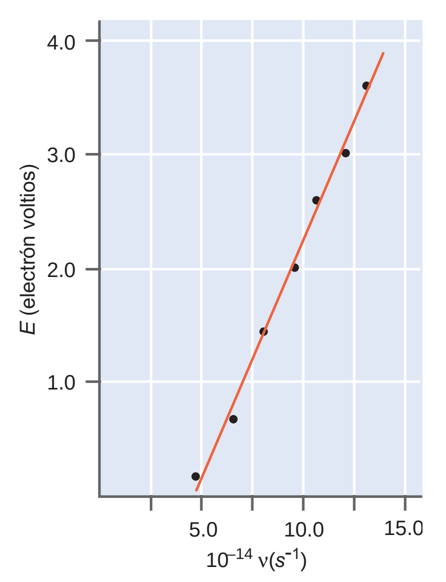


FIGURA 12.4
Se muestra la energía de los electrones fotoejectados en función de la frecuencia de la luz. Como se observa, los datos individuales se ajustan bien a una línea recta.

12.4 El efecto fotoeléctrico

Imaginemos una placa de cobre en el vacío. La luz que incide sobre la placa puede ser absorbida, dando lugar a una excitación de los electrones a niveles de energía desocupados. Se puede transferir suficiente energía a los electrones de forma que algunos de ellos abandonen el metal y sean expulsados al vacío. Si se añade otro electrodo, llamado colector, en el sistema de vacío, se pueden recoger los electrones que se han emitido del cobre iluminando. Esto se denomina **efecto fotoeléctrico**. En la Figura 12.3 se muestra un esquema del aparato. Invocando la conservación de la energía, concluimos que la energía de la luz absorbida debe equilibrarse con la energía cinética de los electrones emitidos y la energía requerida para arrancar un electrón en equilibrio, debido a que la energía del sistema es constante. La teoría clásica hace las siguientes predicciones:

- La luz incide como una onda plana sobre toda la placa de cobre. Por tanto, la luz es absorbida por los numerosos electrones del sólido. Cualquier electrón puede absorber solamente una pequeña fracción de la luz incidente.
- Los electrones son emitidos al colector para todas las frecuencias de la luz, suponiendo que la luz sea suficientemente intensa.
- La energía cinética por electrón aumenta con la intensidad de la luz.

Los resultados del experimento se pueden resumir como sigue:

- El número de electrones emitidos es porporcional a la intensidad de la luz, pero su energía cinética es independiente de la intensidad de la luz.
- No se emiten electrones a menos que la frecuencia ν esté por encima de una frecuencia umbral ν_0 incluso para altas intensidades de luz.
- La energía cinética de los electrones emitidos depende de la frecuencia de la forma descrita en la Figura 12.4.
- Los electrones se emiten incluso a intensidades tan bajas tales que toda la luz absorbida por la placa entera de cobre solamente es capaz de arrancar un sólo electrón, basado en consideraciones de conservación de la energía.

Como en el caso de la radiación del cuerpo negro, la incapacidad de la teoría cláasica de corregir la predicción de los resultados experimentales estimuló una nueva teoría. En 1905, Albert Einstein formuló la hipótesis de que la luz era proporcional a su frecuencia:

$$E = \beta\nu \tag{12.8}$$

donde β es una constante a determinar. Esto supone una discrepancia marcada con la Termodinámica clásica, en la que no hay relación entre la energía de una onda de luz y su frecuencia. A partir de consideraciones de conservación de la energía, la energía del electró, E_e, está relacionada con la de la luz por

$$E_e = \beta\nu - \phi \tag{12.9}$$

La energía de enlace del electrón en el sólido, que es análoga a la energía de ionización de un átomo, se designa por ϕ en esta ecuación y se denomina **función de trabajo**. En otras palabras, esta ecuación dice que la energía cinética del fotoelectrón que ha escapado del sólido es más pequeña que la energía del fotón, en la cuantía en la que electrón está enlazado al sólido. La teoría de Einstein predice una dependencia de la energía cinética de los fotoelectrones con la frecuencia de la luz para un sólido dado que se puede comparar directamente con el experimento. Debido a que ϕ se puede determinar independientemente, solamente desconocemos β. Esta cantidad puede obtenerse ajustando los datos de la Figura 12.4 a la Ecuación (12.9). El resultado que muestra la línea roja de la Figura 12.4 no sólo reproduce muy bien los datos, sino que proporcionan

el valor de β, la pendiente de la línea, idéntica a la constante de Planck, h. Este resultado, que relaciona la energía de la luz con su frecuencia

$$E = h\nu \tag{12.10}$$

es una de las ecuaciones más ampliamente usadas en Mecánica Cuántica e hizo merecedor a Albert Einstein del Premio Nobel de Física. En el Problema ejemplo 12.1 se lleva a cabo un cálculo que implica al efecto fotoeléctrico.

El acuerdo entre la predicción teórica y los datos experimentales valida la suposición fundamental efectuada por Einstein, a saber, que la energía de la luz es proporcional a su frecuencia. Este resultado también sugiere que h es una "constante universal" que aparece en fenómenos aparentemente si relación. Su aparición en este contexto hizo que las suposiciones de Planck usadas para explicar la radiación del cuerpo negro fueran aceptadasmás ampliamente.

PROBLEMA EJEMPLO 12.1

Luz con una longitud de onda de 300 nm incide sobre una superficie de potasio para la que la función de trabajo, ϕ, es 2.26 eV. Calcule la energía cinética y la velocidad de los electrones deyectados.

Solución

Usando la Ecuación (12.9), escribimos $E_e = h\nu - \phi = (hc/\lambda) - \phi$ y convertimos las unidades de ϕ de eV a julios: $\phi = (2.26\,\text{eV})(1.602 \times 10^{-19}\ \text{J/eV}) = 3.62 \times 10^{-19}\,\text{J}$. Los electrones sólo serán deyectados si la energía del fotón, $h\nu$, es mayor que ϕ. La energía del fotón se calcula del siguiente modo

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34}\ \text{J s})(2.998 \times 10^{8}\ \text{m s}^{-1})}{300 \times 10^{-9}\ \text{m}} = 6.62 \times 10^{-19}\,\text{J}$$

que es suficiente para deyectar los electrones.

Usando la Ecuación (12.9), obtenemos $E_e = (hc/\lambda) - \phi = 2.99 \times 10^{-19}\,\text{J}$. Usando $E_e = 1/2mv^2$, obtenemos que

$$v = \sqrt{\frac{2E_e}{m}} = \sqrt{\frac{2\,(2.99 \times 10^{-19}\,\text{J})}{9.109 \times 10^{-31}\,\text{kg}}} = 8.10 \times 10^{5}\ \text{m s}^{-1}$$

Podemos extraer otra importante conclusión de la observación de que, incluso a intensidades de luz muy bajas, se emiten fotoelectrones desde un sólido. Más precisamente, los fotoelectrones se detectan incluso a intensidades tan bajas que la intensidad de radiación integrada total incidente sobre una superficie sólida es sólo ligeramente mayor que el umbral de energía requerido para dar lugar a un solo fotoelectrón. Este resultado no es consistente con el concepto de que la luz que libera el fotoelectrón está uniformemente distribuida sobre la superficie. Si esto fuera cierto ningún electrón individual recibiría suficiente energía para escapar al vacío. La sorprendente conclusión que se puede extraer de este resultado es que toda la energía de la luz incidente se puede concentrar en la excitación de un solo electrón. Esto dio lugar a que se acuñara el término **fotón** para describir un paquete de luz espacialmente localizado. Debido a que así es como están conceptualizadas las partículas, la conclusión es que la luz puede exhibir un comportamiento como una partícula bajo ciertas circunstancias.

Muchos experimentos han demostrado que la luz tiene un comportamiento ondulatorio. Es conocido que la luz se puede difractar por una abertura o ventana. Sin embargo, el fotón que en el efecto fotoeléctrico muestra propiedades como partícula y el fotón que en un experimento de difracción muestra propiedades ndulatorias es único y es el mismo. Esto nos fuerza a concluir que la luz muestra una dualidad onda-partícula, que significa que, dependiendo del experimento, puede manifestarse como onda o como partícula. Este importante reconocimiento nos lleva a la descripción de un tercer experimento: la difracción de electrones por un sólido cristalino. Debido a que la difracción es claramente un comportamiento ondulatorio, si las partículas se pueden difractar, entonces tienen también una dualidad onda-partícula, justamente como la luz.

12.5 Las partículas se comportan como ondas

En 1924, Louis de Broglie sugirió que una relación que se había deducido para relacionar el momento y la longitud de onda de la luz también podía aplicarse a las partículas. La **relación de de Broglie** establece que

$$\lambda = \frac{h}{p} \tag{12.11}$$

donde h es la, por ahora, familiar constante de Planck y p es el momento de la partícula, dado por $p = mv$, donde el momento se expresa en términos de la masa y la velocidad de la partícula. Esta relación fue confirmada en 1927 por Davisson y Germer, quienes llevaron a cabo un experimento de difracción. Recordemos de los cursos de Física que la difracción se observa bajo condiciones en las que la dimensión característica de la red de difracción es del orden de una longitud de onda. Haciendo números en la Ecuación (12.11) deberíamos convenceremos de que es difícil obtener longitudes de onda mucho mayores de 1 nm, incluso con partículas tan ligeras como un electrón, como se muestra en el Problema Ejemplo 12.2. Por tanto, la difracción requiere una red con dimensiones atómicas, y un candidato ideal es un sólido cristalino. Davisson y Germer difractaron electrones en NiO cristalino en sus clásicos experimentos para verificar la relación de de Broglie. También se ha observado difracción de He y H_2 en superficies cristalinas en años posteriores.

EJEMPLO PROBLEMA 12.2

Los electrones se usan para determinar la estructura de las superficies cristalinas. Para que haya difracción, la longitud de onda, λ, de los electrones debe ser del orden de la constante de red, que típicamente es 0.30 nm. ¿Qué energía, expresada en electrón-voltio y julios, hará que los electrones la tengan?

Solución

Usando la Ecuación (12.11) y la expresión $E = p^2/2m$ para la energía cinética, obtenemos

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2} = \frac{(6.626 \times 10^{-34}\ \text{J s})^2}{2(9.109 \times 10^{-31}\ \text{kg})(3.0 \times 10^{-10}\ \text{m})^2} = 2.7 \times 10^{-18}\ \text{J o 17 eV}$$

El experimento de Davisson-Germer fue crucial en el desarrollo de la Mecánica Cuántica, porque demostró que las partículas exhiben comportamiento ondulatorio. Si este es el caso, debe haber una ecuación que relacione las dependencias espaciales y temporales de la amplitud de la onda para la partícula (ondulatoria). Fue Erwin Schrödinger quien formuló esta ecuación de ondas, que discutiremos en el Capítulo 13.

12.6 Difracción por una doble rendija

No hay, probablemente, un experimento sencillo que muestre la sorprendente naturaleza de la medida en los experimentos de Mecánica Cuántica, mejor que la difracción de partículas por una doble rendija. Describimos una versión idealizada del experimento, pero todos los resultados de la siguiente explicación se han confirmado en experimentos llevados a cabo con partículas tales como los neutrones. Primero revisamos brevemente la difracción clásica de ondas.



12.3 Difracción de la luz

La difracción es un fenómeno ampliamente explotado en ciencia. Por ejemplo, la estructura a nivel atómico del ADN se determinó, en gran parte, analizando la difracción de rayos X de las muestras cristalinas de ADN. La difracción es un fenómeno que puede ocurrir con cualquier onda, incluyendo las ondas sonoras y las ondas electromagnéticas (luz). La Figura 2.5 ilustra la difracción de la luz en una rendija estrecha practicada en una pared opaca.

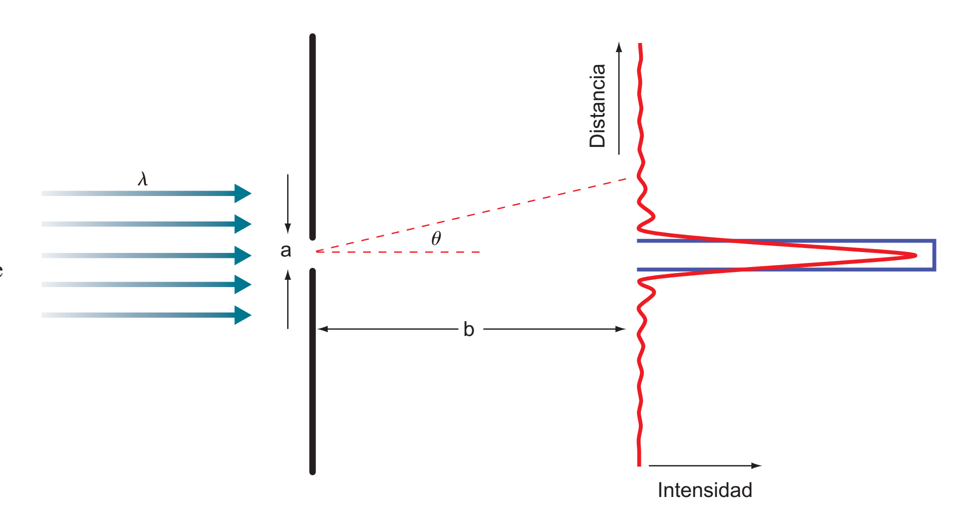


FIGURA 12.5
La difracción de la luz de longitud de onda λ en una rendija cuyo eje longitudinal es perpendicular a la página. Las flechas de la izquierda indican rayos paralelos de luz incidente sobre una placa opaca conteniendo la rendija. En lugar de aparecer una imagen nítida de la rendija sobre la pantalla, se ve un patrón de difracción. Esto se indica esquemáticamente en una representación de la intensidad frente a la distancia. En ausencia de difracción, se observaría la intensidad frente a la distancia indicada por las líneas azules.

El análisis de este problema resulta ser mucho más simple si la pantalla sobre la que se proyecta la imagen está bastante lejos de la rendija. Matemáticamente, esto requiere que $b >> a$. En óptica de rayos, que se usa para determinar la capacidad de focalización de una lente sobre la luz, la luz incidente desde la izquierda sobre la rendija en la Figura 12.5 daría una imagen de la rendija sobre la pantalla. En este caso se supone que incide sobre la rendija luz paralela y, por tanto, la imagen y las dimensiones de la rendija son idénticas. Esto daría lugar a un patrón de intensidad sobre la pantalla como el mostrado por las líneas azules de la figura. En lugar de ello, cuando la longitud de onda de la luz es comparable a la anchura de la rendija, se observa una distribución de intensidad como la mostrada por la curva roja.

El origen de este patrón de máximos y mínimos alternantes (distinto del perfil esperado según la óptica de rayos) es la interferencia de las ondas. Su origen se puede comprender tratando cada punto del plano de la rendija como una fuente de ondas cilíndricas (construcción de Huygens). Los máximos y mínimos resultan de la diferencia de camino existente entre la fuente de ondas cilíndricas y la pantalla, como muestra la Figura 12.6. La condición que debe satisfacer el mínimo es

$$\operatorname{sen} \upsilon = \frac{n\lambda}{a}, \quad n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm ... \qquad (12.12)$$

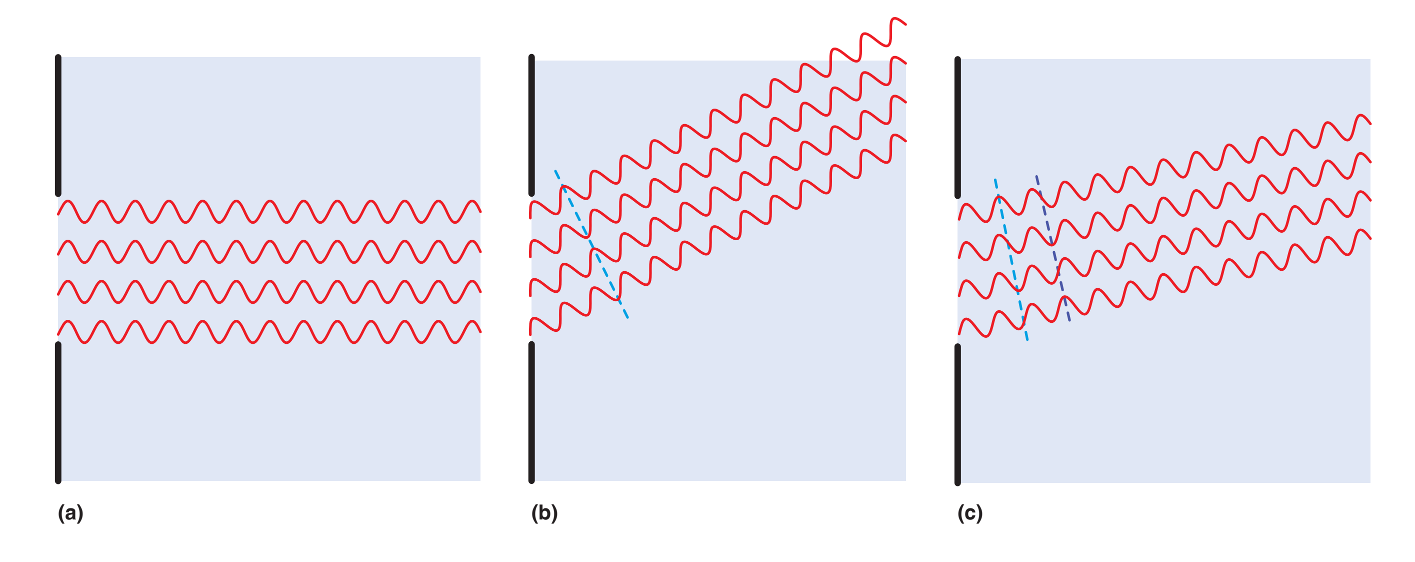


FIGURA 12.6
Cada segmento de una rendija a través de la cual se difracta la luz se puede ver como una fuente de ondas que interfieren entre sí. (a) Las ondas que emergen perpendiculares a la rendija están todas en fase y dan lugar al máximo principal en el patrón de difracción. (b) Las ondas sucesivas que emergen al ángulo mostrado están exactamente fuera de fase. Interferirán destructivamente y se observará un mínimo en la intensidad. (c) Cada una de las otras ondas está fuera de fase y la interferencia destructiva se observará con un mínimo en la intensidad. La longitud de onda y la anchura de la rendija no están dibujadas a escala

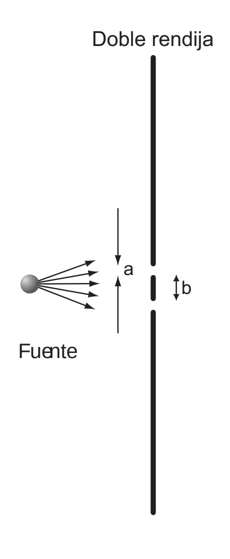
Esta ecuación nos ayuda a comprender bajo qué condiciones podríamos observar la difracción. La longitud de onda de la luz en la mitad del espectro visible es, aproximadamente, de 600 nm o 6.00×10^{-4} mm. Si esta luz pasa a través de una rendija de anchura 1.00 mm y calculamos el ángulo al que aparece el primer mínimo, el resultado es $\upsilon = 0.03°$ para $n = 1$. Este mínimo no es fácilmente observable porque está muy próximo al máximo, y esperamos ver una imagen definida de la rendija sobre la pantalla, como dice la óptica. Sin embargo, si la anchura de la ventana disminuye a 1.00×10^{-2} mm, entonces $\upsilon = 3.4°$. Este mínimo es fácilmente observable y se apreciarán sucesivas bandas de luz y zonas oscuras en lugar de una imagen nítida. Nótese que no hay una demarcación clara entre la óptica de rayos y la difracción. La conexión entre las dos es continua y depende de la resolución de nuestras técnicas experimentales. El mismo comportamiento se observa exactamente en la dualidad onda-partícula en la Mecánica Cuántica. Si la rendija es mucho mayor que la longitud de onda, entonces la difracción no se observa y la óptica de rayos es válida. Esta conclusión se obtiene de los experimentos llevados a cabo usando ondas de luz, pero se aplica también a partículas. En este caso, la longitud de onda viene dada por la relación de de Broglie, definida por la Ecuación (12.11).



12.4 Difracción en una doble rendija

Consideremos el montaje experimental diseñado para detectar la difracción de partículas mostrado en la Figura 12.7. El rasgo esencial del aparato es una placa metálica en la que se han cortado dos rendijas rectangulares de anchura *a*. El eje más largo de los rectángulos es perpendicular al plano de la página. ¿Por qué dos rendijas? En lugar de detectar la difracción de las rendijas individuales, el aparato se diseña para detectar la difracción de la combinación de las dos rendijas. La difracción sólo se observará en el Caso 2 si la partícula pasa a través de ambas rendijas simultáneamente. Veamos más de cerca la difracción para determinar qué tiene la frase anterior que es difícil de aceptar desde el punto de vista de la Física Clásica.

En primer lugar, necesitamos una fuente de partículas, por ejemplo, una escopeta de electrones. Controlando la energía de los electrones, se varía la longitud de onda. Cada electrón tiene un **ángulo de fase** al azar con respecto a los electrones restantes. Consecuentemente, dos electrones nunca pueden interferir entre sí para producir un patrón de difracción. Un electrón da lugar a un patrón de difracción, pero son necesarios muchos electrones, para amplificar la señal de forma que podamos ver fácilmente el patrón de difracción. Una forma más exacta de decir esto es que se suman las intensidades de las ondas, en lugar de las amplitudes.



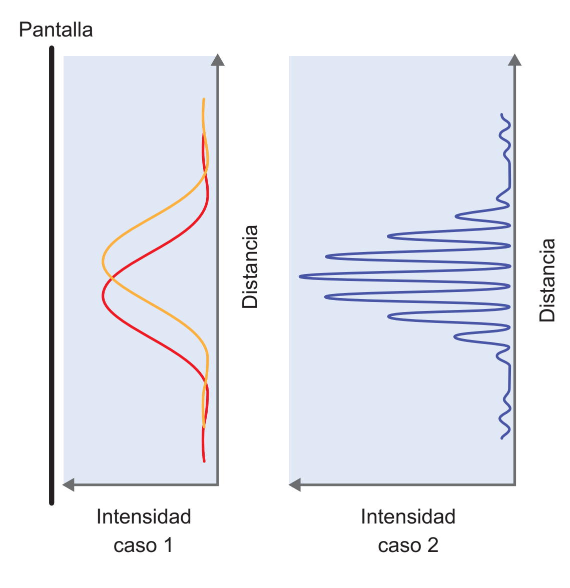


FIGURA 12.7
El experimento de difracción de la doble rendija. El caso 1 describe el resultado de la difracción cuando se bloquea una de las rendijas. El caso 2 describe el resultado cuando ambas rendijas están abiertas.

Montamos una pantalla fosforescente que se ilumina cuando una onda o partícula incidente le transfiere su energía (como el tubo de una televisión) detrás de la placa con las rendijas. La energía del electrón se ajusta de forma que la difracción por las rendijas individuales de anchuar *a*, sea máxima con el primer mínimo de intensidad a un ángulo de difracción grande. La distancia entre las dos rendijas, *b* se elige de forma que se vean varias oscilaciones de la intensidad para pequeños ángulos de difracción. Los patrones de difracción de la Figura 12.7 (caso 2) se calcularon para la ratio $b/a = 5$.

Ahora hablemos de los resultados. Si se cierra una rendija y un observador mira la pantalla, verá el patrón a amplia intensidad frente a la distancia mostrado en el caso 1 de la Figura 12.7. Dependiendo de qué rendija se haya cerrado, el observador verá una de las dos curvas mostradas. El observador ve la difracción de la rendija, lo que demuestra que el electrón actúa como una onda. Si el dispositivo usado para cerrar la rendija, también mide la corriente electrónica y encontraremos que para un gran número de electrones que pasen a través de la placa con rendijas, exactamente el 50% alcanzan la pantalla y el 50% alcanzan el dispositivo que bloquea una de las rendijas. Además si trabajamos con fósforos muy sensibles, se detecta la llegada de cada electrón individual a la pantalla mediante un flash de luz, localizado en una pequeña área de la pantalla. Visto desde la Física Clásica, ¿cuál de esos tres resultados es consistente con ambos comportamientos de onda y de partícula, y cuál es solamente consistente con comportamientos de onda o partícula?

En el siguiente experimento, ambas rendijas se dejan abiertas. El resultado de este experimento se muestra en la Figura 12.7 como caso 2. Para corrientes de electrones muy pequeñas, el observador de nuevo ve los flashes de luz localizados en pequeñas áreas de la pantalla con un patrón al azar. Esto implica un comportamiento como partícula. La Figura 12.8 muestra lo que el observador vería si se almacenaran los resultados de varios de esos experimentos con electrones individuales. Sin embargo, se ven rasgos de difracción indiscutibles si se acumulan resultados de muchos flashes de luz individuales. Esto demuestra que una onda (un único electrón) incide en ambas ventanas simultáneamente.

¿Cómo pueden interpretarse los resultados de este experimento? El hecho de que la difracción se vea con una sola rendija así como con la doble rendija demuestra el comportamiento ondulatorio del electrón. Con todo, se observan flahses de luz individual en la pantalla, que es lo que esperamos a partir de las trayectorias de las partículas, en lugar del patrón de difracción mostrado en el panel inferior de la Figura 12.8. Para más complejidad, la distribución espacial de los flahses individuales en la pantalla es la que se espera de las ondas, más que de las partículas. La medida de la corriente electrónica en el bloqueador de la rendija parece indicar que el electrón va a través de una rendija o a través de la otra. Sin embargo, esta conclusión es inconsistente con la aparición de un patrón de difracción debido a que ¡un patrón de difracción solamente puede darse si un electrón y uno solo pasa a través de ambas rendijas!

Encontraremos que todos ellos son inconsistentes con la lógica, con independencia de como hayamos obtenido este resultados, los químicos están acostumbrados de la Mecánica Clásica, a saber, o bien el electrón pasa a través de una rendija y no de la otra o pasa a través de ambas. ¡Esta lógica no puede explicar el resultado! En términos mecanocuánticos, la función de onda del electrón es una superposición de funciones de onda que pasan a través de la rendija de arriba y de la de abajo, lo cual es equivalente a decir que el electrón pasa a través de ambas rendijas. Tendremos mucho más que decir acerca de las funciones de onda en los próximos capítulos. El acto de la medida, tal como tapar una rendija, cambia la función de onda de forma tal que el electrón pasa a través de la rendija de arriba o de la de abajo. El resultado representa una mezcla de comportamiento como partícula y como onda. Los electrones individuales se mueven a través de las rendijas y generan puntos de luz en la pantalla. Este comportamiento es particular. Sin embargo, la localización de los puntos de luz en la pantalla no es lo que se espera de las trayectorias clásicas; está gobernada por el patrón de difracción. Este comportamiento es ondulatorio. Mientras que en Mecánica Clásica, la palabra operativa que concierne a los varios modos posibles de comportamiento es *o*, en Mecánica Cuántica es *y*. Si todo esto parece extraño a primera vista, ¡bienvenido al bordo! En 1997, este experimento clásico de doble rendija se llevó a cabo usando un haz colimado de átomos de He. El patrón de difracción observado fue exactamente el descrito anteriormente, sugiriendo que el átomo de He también pasa a través de ambas rendijas.

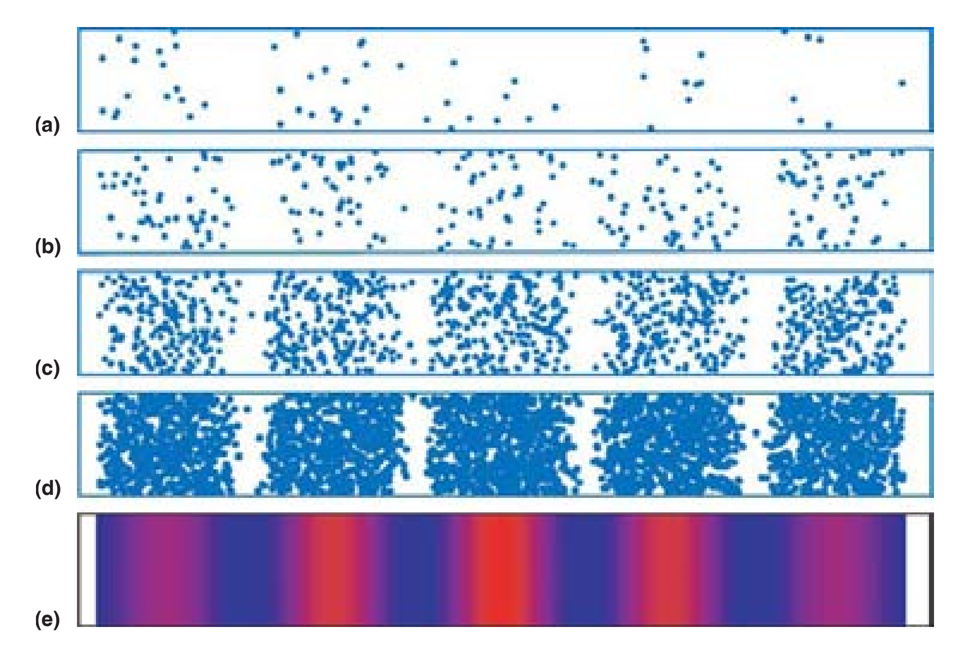


FIGURA 12.8
Simulación del patrón de difracción observado en el experimento de la doble rendija para (de arriba a abajo) (a) 60, (b) 250, (c) 1000, y (d) 3000 particulas. El panel de abajo muestra lo que se esperaría de una onda incidente sobre el aparato. El brillo rojo corresponde a alta intensidad y el azul corresponde a baja intensidad. Nótese que el patrón de difracción sólo llega a hacerse obvio después de que un gran número de partículas hayan pasado a través del aparato, pese a que la intensidad mínima se aprecie incluso con 60 partículas incidentes.

12.7 Espectro atómico

La evidencia más directa de la cuantización de la energía proviene del análisis de la luz emitida por átomos altamente excitados en un plasma. La estructura del átomo no se conoció hasta que se llevaron a cabo estudios fundamentales usando dispersión de partículas alfa en el laboratorio de Ernest Rutherford a comienzos de 1910. Estos experimentos mostraron que las cargas positiva y negativa del átomo estaban separadas. La carga positiva está contenida en un pequeño volumen llamado núcleo, mientras que la carga negativa de los electrones ocupa un volumen mucho mayor que está centrado en el núcleo. En analogía con nuestro sistema solar, la primera descripción que se dió del átomo fue la de los electrones dando vueltas en torno al núcleo.

Sin embargo, esta descripción del átomo es inconsistente con la teoría electrodinámica. Un electrón orbitando está acelerando constantemente y, por tanto, debe irradiar energía. En una descripción clásica, el electrón continuaría irradiando sin cesar su energía cinética y caería al núcleo. Esto, claramente, no ocurría, pero ¿por qué? Responderemos a esta cuestión cuando discutamos el átomo de hidrógeno en el Capítulo 20. Incluso antes de los experimentos de Rutherford, se sabía que si un arco eléctrico se situaba en un tubo de vacío con una pequeña presión parcial de un gas como el hidrógeno, se emitía luz. Nuestra descripción actual de este fenómeno es que el átomo toma energía del campo electromagnético y efectúa una transición a un estado excitado. El estado excitado tiene un tiempo de vida limitada, y cuando ocurra la transición a un estado de energía más baja se emite luz. En la Figura 12.9 se muestra esquemáticamente el aparato que se usa para obtener un espectro atómico y un espectro típico.

¿Qué hicieron los científicos en 1890 para explicar esos espectros? La observación experimental más importante que esos científicos realizaron es que en un amplio intervalo de longitudes de onda, la luz solamente se observaba a ciertas longitudes de onda discretas, esto es, estaba cuantizada. Esto no podía comprenderse sobre la base de la teoría clásica porque en Física Clásica, la energía es una variable continua. Más inconprensible para estos primeros espectroscopistas fue que pudieron obetner una relación sencilla para explicar todas las frecuencias que aparecían en el espectro de emisión. En el espectro de emisión observado, la inversa de la longitud de onda, $1/\lambda = \tilde{\nu}$ de las líneas del espectro del hidrógeno atómico vienen dadas por ecuaciones del tipo

$$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = R_H\ (\text{cm}^{-1}) \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n^2}\right),\ n > n_1 \tag{12.13}$$

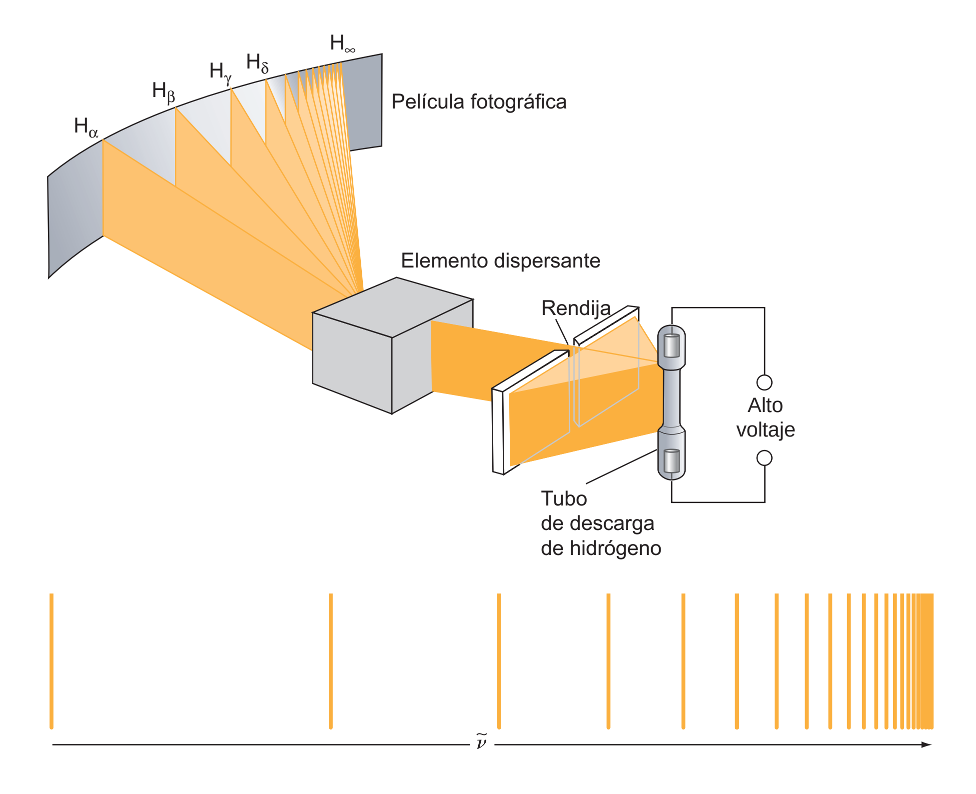


FIGURA 12.9
Luz emitida por una lámpara de descarga de hidrógeno que pasa a través de una rendija estrecha y separada en sus longitudes de onda componentes por un elemento dispersivo. Como resultado, se ven en la película fotográfica imágenes múltiples de la rendija, cada una correspondiente a una longitud de onda diferente. Se muestra una de las series diferentes de líneas espectrales para el H. El término $\tilde{\nu}$ representa la inversa de la longitud de onda [*Véase* la Ecuación (12.13)].

donde aparece sólo un parámetro, n_1. En esta ecuación, n es un número entero que toma los valores $n_1 + 1$, $n_1 + 2$, $n_1 + 3$, . . . , y R_H es la llamada **constante de Rydberg**. Para el hidrógeno, R_H tiene el valor de 109,677.581 cm^{-1}. ¿Qué es lo que da lugar a dicha relación sencilla y por qué n toma sólo valores enteros? Veremos cuando discutamos el átomo de hidrógeno en el Capítulo 20 que es el carácter ondulatorio del electrón el que da lugar a esta ecuación.

Vocabulario

ángulo de fase al azar
constante de Planck
constante de Rydberg
cuantización
cuerpo negro ideal
densidad espectral
dualidad onda-partícula
efecto fotoeléctrico
fotón
función de trabajo
radiación del cuerpo negro
relación de de Broglie

Cuestiones sobre conceptos

C12.1 ¿Cómo concluyó Planck que la discrepancia entre los experimentos y la teoría clásica para la radiación del cuerpo negro era a altas y no a bajas frecuencias?

C12.2 La incapacidad de la teoría clásica de explicar la distribución de la densidad espectral de un cuerpo negro se llamó catástrofe ultravioleta. ¿Por qué es apropiado este nombre?

C12.3 ¿Por qué el análisis del efecto fotoeléctrico basado en la Física Clásica predice que la energía cinética de los electrones aumenta con el aumento de la intensidad de la luz?

C12.4 ¿Qué postuló Einstein para explicar que la energía cinética de los electrones emitidos en el efecto fotoeléctrico depende de la frecuencia? ¿Cómo difiere este postulado de las predicciones de la Física Clásica?

C12.5 ¿Cuál de los resultados experimentales del efecto fotoeléctrico sugiere que la luz puede presentar un comportamiento ondulatorio?

C12.6 En la difracción de electrones en cristales, el volumen muestreado por los electrones difractados, es del orden de 3 a 10 capas atómicas. Si inciden átomos de He sobre la superficie, sólo se muestrea la capa atómica de más arriba. ¿Cómo se explica esta diferencia?

C12.7 En el experimento de la doble rendija, los investigadores encontraron que pasa la misma cantidad de energía a través de cada rendija. ¿Nos permite distinguir este resultado entre el comportamiento puramente corpuscular y puramente ondulatorio?

C12.8 ¿Es la intensidad observada en el experimento de difracción descrito en la Figura 12.6 la misma para los ángulos de los apartados (b) y (c)?

C12.9 ¿Qué rasgo de la distribución descrita en el caso 1 en la Figura 12.7 nos dice que la ancha distribución proviene de la difracción?

C12.10 ¿Por qué fueron necesariaslas investigaciones a niveles atómico y subatómico para detectar la naturaleza ondulatoria de las partículas?

Problemas

P12.1 La distribución de las longitudes de onda de la luz emitida por un cuerpo negro radiante es una función dependiente de la temperatura. Esta dependencia se usa para medir la temperatura de los objetos calientes, sin establecer contacto físico con esos objetos, en una técnica denominada *óptica pirométrica*. El máximo de una representación de $\rho(\lambda,T)$ frente a λ, en el límite $(hc/\lambda kT) >> 1$, viene dado por $\lambda_{\text{máx}} = hc/5kT$. ¿A qué longitud de onda aparece el máximo de $\rho(\lambda,T)$ para $T = 450$, 1500 y 4500 K?

P12.2 Para un gas monoatómico, una medida de la "velocidad media" de los átomos es la raiz de la velocidad cuadrática media, $v_{rms} = \langle v^2 \rangle^{12} = \sqrt{3kT/m}$, en la que m es la masa molecular y k es la constante de Boltzmann. Usando esta fórmula, calcular la longitud de onda de de Broglie para los átomos de He y Ar a 100 y a 500 K.

P12.3 Usando la raíz de la velocidad cuadrática media, $v_{rms} = \langle v^2 \rangle^{12} = \sqrt{3kT/m}$, calcule las temperaturas del gas He y Ar para los que λ 5 0.20 nm, un valor típico necesario para resolver la difracción de la superficie de un cristal metálico. Sobre la base del resultado, explique por qué los haces atómicos de Ar no son adecuados para experimentos de difracción atómica.

P12.4 Se han usado los electrones para determinar la estructura molecular por difracción. Calcule la velocidad de un electrón para el que la longitud de onda es igual a una longitud de enlace típica, a saber, 0.150 nm.

P12.5 Calcular la velocidad que tendría una molécula de oxígeno en fase gaseosa si tuviera la misma energía que un fotón infrarrojo ($\lambda = 10^4$ nm), un fotón visible ($\lambda = 500$ nm), un fotón ultravioleta ($\lambda = 100$ nm), y un fotón de rayos X ($\lambda =$ 0.1 nm). ¿Qué temperatura tendría el gas si tuviera la misma energía que esos fotones? Usar la raíz de la velocidad cuadrática media, $v_{rms} = \langle v^2 \rangle^{12} = \sqrt{3kT/m}$, para este cálculo.

P12.6 Los láseres pulsados son fuentes poderosas de radiación casi monocromática. Se dispone comercialmente de láseres que emiten fotones en un pulso de 10-ns de duración, con una energía total en el pulso de 0.10 J a 1000 nm.

a. ¿Cuál es la potencia media (energía por unidad de tiempo) en unidades de watios (1 W = 1 J/s) asociada a tal pulso?

b. ¿Cuántos fotones de 1000-nm se emiten en tal pulso?

P12.7 Suponga que el agua absorbe luz de longitud de onda 3.00×10^{-6} m con una eficiencia del 100%. ¿Cuántos fotones se requiere para calentar 1.00 g de agua 1.00 K? La capacidad calorífica del agua es 75.3 J mol^{-1} K^{-1}.

P12.8 Una lámpara de descarga de gas de 1000-W, emite 3.00 W de radiación ultravioleta en un intervalo estrecho centrado cerca de los 280 nm. ¿Cuántos fotones de esta longitud de onda se emiten por segundo?

P12.9 Una nueva sustancia producida que emite 225 W de fotones de una longitud de onda de 225 nm se monta en un pequeño cohete de forma que toda la radiación se libera en la misma dirección. Debido a que el momento se conserva, el cohete resultará acelerado en el sentido opuesto. Si la masa total del cohete es 5.25 kg, ¿cómo de rápido viajará al cabo de 365 días en ausencia de fuerzas de fricción?

P12.10 ¿Qué velocidad tiene una molécula de H_2 si tiene el mismo momento que un fotón de longitud de onda 280 nm?

P12.11 Se observaron los siguientes datos en un experimento del efecto fotoeléctrico en el potasio:

10^{19} Energía Cinética (J)	4.49	3.09	1.89	1.34	0.700	0.311
Longitud de onda (nm)	250	300	350	400	450	500

Evalúe gráficamente estos datos para obtener valores de la función de trabajo y la constante de Planck.

P12.12 Demuestre que la densidad de energía irradiada por un cuerpo negro

$$\frac{E_{total}(T)}{V} = \int_0^\infty \rho(\nu,T)d\nu = \int_0^\infty \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\frac{1}{e^{h\nu/kT}-1}d\nu$$

depende de la tempeartura como T^4. (Pista: hacer la sustitución de variables $x = h\nu/kT$.) La integral definida $\int_0^\infty [x^3/(e^x - 1)]dx = \pi^4/15$. Usando el resultado calcule la densidad de energía irradiada por un cuerpo negro a 800 y 4000 K.

P12.13 $P = \sigma T^4$ con $\sigma = 5.67 \times 10^{-8}$ W m^{-2} K^{-4} es la potencia por unidad de área emitida por un cuerpo negro. Calcule la energía irradiada por un cuerpo negro esférico de radio 0.500 m a 1000 K por segundo. ¿Cuál sería el radio de un cuerpo negro a 2500 K si emite la misma energía que el cuerpo negro esférico de radio 0.500 m a 1000 K?

P12.14 En nuestra discusión de la radiación del cuerpo negro, $\overline{E}_{osc} = h\nu/(e^{h\nu/kT} - 1)$ es la energía media de un oscilador que se aproximó por $\overline{E}_{osc} = h\nu/[(1 + h\nu/kT) - 1] = kT$ para $h\nu/kT << 1$. Calcule el error relativo $= (E - E_{aprox})/E$ haciendo esta aproximación para $\nu = 4 \times 10^{12}$ s²¹ a las temperaturas de 6000, 2000 y 500 K. ¿Se puede predecir cuál es el signo relativo sin un cálculo detallado?

P12.15 La potencia (energía por unidad de tiempo) irradiada por un cuerpo negro por unidad de área de la superficie, expresada en unidades de W m-² viene dada por $P = \sigma T^4$ con $\sigma = 5.67$ 3 10^{-8}W m^{-2}K^{-4}. El radio del sol es 7.00×10^5 km y la temperatura de su superficie es 6000 K. Calcule la energía total irradiada por segundo por el Sol. Suponer un comportamiento de cuerpo negro ideal.

P12.16 Se podría obtener una expresión más precisa para $\overline{E}_{osc}$ incluyendo términos adicionales en la serie de Taylor-Mclaurin. El desarrollo en serie de Taylor-Mclaurin de $f(x)$ en torno a x_0 viene dado por (*Véase* Suplemento de Matemáticas)

$$f(x) = f(x_0) + \left(\frac{df(x)}{dx}\right)_{x=x_0} (x - x_0) + \frac{1}{2!}\left(\frac{d^2 f(x)}{dx^2}\right)_{x=x_0} (x - x_0)^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{d^3 f(x)}{dx^3}\right)_{x=x_0} (x - x_0)^3 + ...$$

Use este formalismo para aproximar mejor $\overline{E}_{osc}$ mediante el desarrollo de $e^{h\nu/kT}$ en potencias de $h\nu/kT$ hasta $(h\nu/kT)^3$. en torno a $h\nu/kT = 0$. Calcule el error relativo, $(\overline{E}_{osc} - kT)/\overline{E}_{osc}$, si no incluimos los términos adicionales para $\nu = 1.00 \times 10^{12}$ s^{-1} a temperaturas de 800, 500, y 250 K.

P12.17 Las líneas observadas en el espectro de emisión del hidrógeno atómico vienen dadas por

$$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = R_H(\text{cm}^{-1})\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n^2}\right)\text{cm}^{-1}, n > n_1$$

En la notación usada por los espectroscopistas, $\tilde{\nu} = 1/\lambda = E/hc$ y $R_H = 109{,}677\,\text{cm}^{-1}$. Las series de Lyman, Balmer y Paschen se refieren a n_1 = 1, 2 y 3, respectivamente, para la emisión del hidrógeno atómico. ¿Cuál es el valor más alto de $\tilde{\nu}$ y E en cada una de estas series?

P12.18 Un haz de electrones con una velocidad de 3.50 × 10^4 m/s incide sobre una rendija de anchura 200 nm. La distancia al plano del detector se elige de tal modo que la distancia entre el máximo central del patrón de difracción y el primer mínimo de difracción es 0.500 cm. ¿Cuán lejos está el plano del detector de la rendija?

P12.19 Si un electrón pasa a través de una diferencia de potencial eléctrico de 1 V, tiene una energía de 1 electrón voltio. ¿Qué diferencia de potencial debe atravesar para tener una longitud de onda de 0.100 nm?

P12.20 ¿Cuál es el número máximo de electrones que se pueden emitir si una superficie de potasio con una función de trabajo de 2.40 eV absorbe 3.25 × 10^{-3} J de radiación a una longitud de onda de 300 nm? ¿Cuál es la energía cinética y la velocidad de los electrones emitidos?

P12.21 La función de trabajo del platino es 5.65 eV. ¿Cuál es la mínima frecuencia de luz requerida para observar el efecto fotoeléctrico en el Pt? Si la luz con una longitud de onda de 150 nm se absorbe por la superficie, ¿cuál es la velocidad de los electrones emitidos?

P12.22 Los rayos X se pueden generar acelerando electrones en el vacío y haciéndoles impactar sobre átomos de una superficie metálica. Si la energía cinética de 1000 eV de los electrones se convierte completamente en la energía del fotón, ¿cuál es la longitud de onda de los rayos X producidos? Si la corriente de electrones es 1.50 × 10^{-5} A, ¿cuántos fotones se producen por segundo?

P12.23 Cuando una molécula absorbe un fotón, tanto la energía como el momento se conservan. Si una molécula de H_2 a 300 K absorbe un fotón ultravioleta de longitud de onda 100 nm, ¿cuál es el cambio en su velocidad Δv? Dado que su velocidad media es $v_{rms} = \sqrt{3kT/m}$, ¿qué es $\Delta v/v_{rms}$?

Simulaciones, animaciones y problemas basados en la Web

W12.1 El máximo de una representación de la densidad espectral de la radiación del cuerpo negro frente a T se determina para varios valores de T usando métodos numéricos. Con esos resultados, se comprueba gráficamente la validez de la aproximación $\lambda_{\text{máx}} = hc/5kT$.

W12.2 La energía total irradiada por el cuerpo negro se calcula numéricamente para las temperaturas de W12.1. Usando estos resultados, se determina gráficamente el exponente de la relación $E = CT^{\alpha}$.

W12.3 Se simula la difracción de la luz visible por una rendija La anchura de la rendija y la longitud de onda de la luz se varían usando deslizadores. Al estudiante se le pide que saque conclusiones acerca de cómo depende de esos parámetros el patrón de difracción.

W12.4 Se simula la difracción de una partícula por una rendija simple y doble. La distribución de la intensidad en la placa del detector se renueva conforme cada partícula pasa a través de las rendijas. La anchura de la rendija se varía usando deslizadores. Se le pide al estudiante que saque conclusiones acerca de cómo depende el patrón de difracción de esos parámetros.

CAPÍTULO 13

La ecuación de Schrödinger

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

La clave para comprender por qué la Mecánica Clásica no proporciona un marco adecuado para entender los fenómenos a nivel atómico es el reconocimiento de que la dualidad onda-partícula debe integrarse en la Física. En lugar de resolver las ecuaciones de Newton del movimiento de una partícula, necesitamos resolver una ecuación de ondas apropiada para la onda-partícula. Erwin Schrödinger fue el primero que formuló dicha ecuación con éxito. Operadores, funciones propias, funciones de onda y valores propios son los conceptos clave que aparecen en un marco adecuado para resolver las ecuaciones de onda mecanocuánticas. Los valores propios corresponden a los valores posibles de los resultados medidos, u observables, en un experimento. En este capítulo se introducen estos conceptos nuevos, si bien la explicación completa de l,os mismos se pospone a los Capítulos 14 y 15. ■

13.1 ¿Qué determina si un sistema precisa ser descrito usando la Mecánica Cuántica?

En 1920 la Mecánica Cuántica era vista como una forma radicalmente diferente de contemplar la materia a nivel molecular, atómico y subatómico. Sin embargo, la distancia histórica con la que contemplamos lo que fue una revolución en su tiempo nos permite tener una visión mucho más familiar de la Mecánica Cuántica en la actualidad. Es importante comprender que las mecánicas clásica y cuántica no son dos formas competitivas de describir el mundo que nos rodea. Cada una de ellas tiene su utilidad en un régimen diferente de propiedades físicas que describen la realidad. La Mecánica Cuántica funde sin fisuras con la Mecánica Clásica y se puede demostrar que la Mecánica Clásica se puede deducir de la Mecánica Cuántica en el límite en el que los valores permitidos de la energía son continuos en lugar de discretos. Algunas de estas complejidades requieren que realizemos un considerable esfuerzo mental para comprender la Mecánica Cuántica. Por ejemplo, no es correcto decir que siempre que hablemos de átomos, se deba usar una descripción mecanocuántica.

Para ilustrar este punto, consideremos un recipiente lleno de argón gas a baja presión. A nivel molecular, el origen de la presión es las colisiones de los átomos de argón moviéndose rápidamente y al azar con las paredes del recipiente. Incluso al nivel de considerar la fuerza ejercida por un solo átomo de argón al colisionar con la pared, la Mecánica Clásica da una descripción perfectamente buena del origen de la presión, pese a que estemos hablando de átomos. Sin embargo, si hacemos pasar luz de longitud de onda corta a través de este mismo gas y nos preguntamos cuánta energía puede adquirir un átomo de

argón, debemos usar la descripción de la Mecánica Cuántica. Al principio, parece desconcertante —¿por qué necesitamos la Mecánica Cúantica en un caso pero no en el otro? — Mediante consideraciones posteriores, descubriremos que unas pocas relaciones importantes controlan si la descripción clásica es suficiente en un caso dado. Discutiremos a continuación estas relaciones con objeto de comprender cuándo podemos usar para un sistema dado, una descripción clásica y cuándo usar una descripción cuántica.

La esencia de la Mecánica Cuántica es que las partículas y las ondas no son realmente entidades separadas y distintas. Las ondas pueden mostrar comportamiento corpuscular. Una ilustración de esto es el efecto fotoeléctrico. Las partículas pueden, también, mostrar propiedades ondulatorias, como se observa en la difracción de haces atómicos en superficies. ¿Cómo podemos desarrollar criterios que nos digan cuándo es suficiente una descripción de partículas (clásica) de un sistema atómico o molecular y cuándo necesitamos una descripción cuántica (mecanocuántica)? Se usan dos criterios: la magnitud de la longitud de onda de la partícula con respecto a las dimensiones del problema y la medida en la que los valores de energía permitidos forman un **espectro continuo de energía**.

Un buen punto de partida es pensar en la difracción de luz de longitud de onda λ que pasa a través de una rendija de anchura a. La óptica de rayos es una buena descripción en tanto en cuanto $\lambda \ll a$. La difracción solamente se observa cuando la longitud de onda es comparable a la anchura de la rendija. ¿Cómo de grande es la longitud de onda de una molécula? ¿Y la de una masa macroscópica como una pelota de beisbol? Haciendo números con la Ecuación (12.11), obtenemos que la longitud de onda a temperatura ambiente de la molécula de H_2 vale unos 100 pm y la de una pelota de béisbol vale unos 1×10^{-34} m. Tengamos en cuenta que como aparece p en lugar de v en el denominador de la Ecuación (12.11), la longitud de onda de una molécula de tolueno con la misma velocidad que una molécula de H_2 es unas 50 veces más pequeña. Cuando interactúa con la materia, una molécula de H_2 sólo será difractada si encuentra una abertura que tenga un tamaño similar a su longitud de onda. Como vimos en la discusión del experimento de Davisson-Germer en el Capítulo 12, los sólidos critalinos tienen espaciados atómicos que son apropiados para la difracción de electrones tanto como para átomos y moléculas ligeras. La difracción de partículas es una demostración de la dualidad onda-partícula. Para ver el carácter ondulatorio de una pelota de béisbol, necesitamos llevar a cabo un experimento de difracción. No veremos la difracción de una pelota de béisbol porque no podemos construir un orificio cuyo tamaño sea $\sim 1 \times 10^{-34}$ m. Esto no significa que se rompa la dualidad onda partícula por masas macroscópicas; simplemente significa que no tenemos posibilidad experimental de demostrar el carácter ondulatorio de una pelota de béisbol. No hay un límite nítido, de forma que por encima de cierto valor del momento tratamos con partículas y por debajo trataremos con ondas. El grado en el que se manifesta cada una de esas propiedades varía suavemente desde un extremo al otro. ¿Significa esto que las moléculas de hidrógeno en una caja de $1 \times 1 \times 1$ m se comportan de forma totalmente clásica con respecto a cualquier forma que tengamos de comunicarle energía? No, en absoluto, porque la localización de un electrón en un pequeño volumen alrededor del núcleo supone un comportamiento ondulatorio de las partículas (protones y electrones) que componen la molécula.

A continuación discutimos el segundo criterio para determinar cuándo necesitamos una descripción mecanocuántica del sistema. Se basa en el espectro de energía del sistema. Debido a que todos los valores de la energía están permitidos para un sistema clásico, se dice que tienen un espectro continuo de energía. En un sistema mecanocuántico, sólo están permitidos ciertos valores de la energía y dicho sistema tiene un **espectro discreto de energía**. Para hacer este criterio cuantitativo, necesitamos discutir la distribución de Boltzmann.

Más adelante aprenderemos más acerca del trabajo de Boltzmann en Termodinámica Estadística. Por el momento, intentamos hacer plausible su resultado más importante, de forma que lo podamos aplicar en nuestros estudios mecanocuánticos. Consideremos un recipiente de un litro lleno con un gas atómico ideal en condiciones estándar de 1 bar de presión (10^5 Pascal) y una temperatura de 298.15 K. Debido a que los átomos no tienen grados de libertad rotacionales o vibracionales, toda su energía está en forma de energía cinética traslacional. En el equilibrio, no todos los átomos tienen la misma energía cinética. De hecho, los átomos muestran un amplio intervalo de energías. Para definir la distribución de los átomos que tienen una energía dada, se usan

descriptores, tales como la media, la mediana, o la energía por átomo más probable. Para los átomos bajo consideración, la raíz de la energía cuadrática media está relacionada de forma simple con la temperatura absoluta, T, por

$$\bar{E} = \frac{3}{2}kT \tag{13.1}$$

La constante de Boltzmann, k, es la familiar constante de la ley del gas ideal, R, dividida por el número de Avogadro.

Hemos dicho que hay una amplia distribución de la energía cinética del gas para los átomos individuales. ¿Qué gobierna la probabilidad de observar un valor de la energía frente a otro? Esta cuestión llevó a Ludwig Boltzmann a una de las más importantes ecuaciones de la Física y de la Química. En nuestro caso específico, dicha ecuación relaciona el número de átomos n_i que tienen una energía ε_i, con el número de átomos n_j que tienen energía ε_j de la forma

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{g_i}{g_j} e^{-[\varepsilon_i - \varepsilon_j]/kT} \tag{13.2}$$

Esta fórmula se denomina **distribución de Boltzmann**. Un concepto importante a tener en cuenta es que una fórmula es, justamente, una forma abreviada de describir los fenómenos que ocurren en el mundo real. Es fundamental que comprendamos qué hay detrás de la fórmula. Para resaltar esto, veamos más de cerca esta ecuación. Dice que la ratio del número de átomos que tienen energía ε_i con respecto al número que tienen energía ε_j depende de tres cosas. Depende de la diferencia de las energías y de la temperatura con una dependencia exponencial. Esto significa que esta ratio varía rápidamente con la temperatura y $\varepsilon_i - \varepsilon_j$. La ecuación también establece que lo importante es la ratio de la diferencia de energía con kT. ¿Qué es kT? Tiene las unidades de energía como debe, y es aproximadamente la energía media que tiene un átomo a la temperatura T. Podemos entender que este término exponencial nos dice que cuanto mayor es la temperatura más próxima a la unidad será el cociente n_i/n_j. Esto significa que la probabilidad de que un átomo que tenga una energía dada disminuirá exponencialmente al aumentar la energía.

El tercer factor que influye en el cociente n_i/n_j es el cociente g_i/g_j. Las cantidades g_i y g_j son las degeneraciones de los valores de energía i y j. La **degeneración** de un valor de energía cuenta el número de formas en las que un átomo puede tener una energía ε_i en el intervalo $\varepsilon - \Delta\varepsilon < \varepsilon_i < \varepsilon + \Delta\varepsilon$. La degeneración puede depender de la energía. En nuestro ejemplo, la degeneración se puede ilustrar como sigue. La energía de un átomo $\varepsilon_i = \frac{1}{2}m\mathrm{v}_i^2$ está determinada por $\mathrm{v}_i{}^2 = \mathrm{v}_{xi}{}^2 + \mathrm{v}_{yi}{}^2 + \mathrm{v}_{zi}{}^2$. Hemos escrito explícitamente que la energía depende sólo de la velocidad del átomo y no de cualquiera de sus componentes de la velocidad. Para un valor fijo de $\Delta\varepsilon$, hay muchas más formas de combinar diferentes componentes de velocidad individual para dar la misma velocidad, a grandes velocidades que a pequeñas velocidades. Por tanto, la degeneración correspondiente a una energía particular ε_i puede ser más grande y aumentará con la velocidad.

La importancia de estas consideraciones estarán más claras conforme continuemos aplicando la mecánica cuántica a los átomos y moléculas. Como ya hemos establecido, un sistema mecanocuántico tiene un espectro de energía discreto en lugar de uno continuo. Si kT es pequeño comparado con el espaciado entre las energías permitidas, la distribución de estados en energía será muy diferente de la corresondiente a la Mecámica Clásica, para la que existe un espectro continuo de energía. Por otra parte, si kT es mucho mayor que el espaciado de energía, la Mecánica Clásica y la Cuántica darán el mismo resultado para el número relativo de átomos y moléculas con energía diferente. Esto puede ocurrir en cualquiera de los dos límites: T grande o $\varepsilon_i - \varepsilon_j$ pequeña. Esto ilustra como es posible tener una transición continua entre la Mecánica Clásica y la Cuántica. Un gran aumento de T provocaría que un sistema que muestre comportamiento cuántico a bajas temperaturas tenga un comportamiento clásico a altas temperaturas. En el Problema Ejemplo 13.1 se lleva a cabo un cálculo usando la distribución de Boltzmann en un sistema de dos niveles

PROBLEMA EJEMPLO 13.1

Consideremos un sistema de 1000 partículas que sólo puede tener dos energías, ε_1 y ε_2, con $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$. La diferencia de energía entre los valores de esos dos niveles es $\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$. Supongamos que $g_1 = g_2 = 1$.

a. Represente gráficamente, n_1 y n_2, en los estados ε_1 y ε_2 en función de $kT/\Delta\varepsilon$. Explique el resultado.

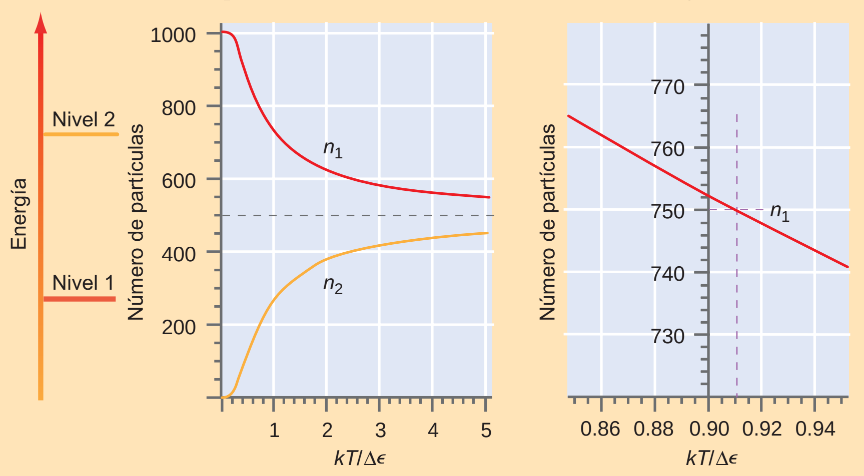
b. ¿Qué valor de $kT/\Delta\varepsilon$ hace que 750 partículas tengan la energía ε_1?

Solución

Usando la información del problema y la ecuación (13.2), podemos escribir las dos ecuaciones siguientes: $n_2/n_1 = e^{-\Delta\varepsilon/kT}$ y $n_1 + n_2 = 1000$. Resolvemos esas dos ecuaciones para n_2 y n_1 para obtener

$$n_2 = \frac{1000\, e^{-\Delta\varepsilon/kT}}{1+e^{-\Delta\varepsilon/kT}} \quad \text{y} \quad n_1 = \frac{1000}{1+e^{-\Delta\varepsilon/kT}}$$

Si esas funciones se representan en función de $kT/\Delta\varepsilon$, obtenemos las gráficas:



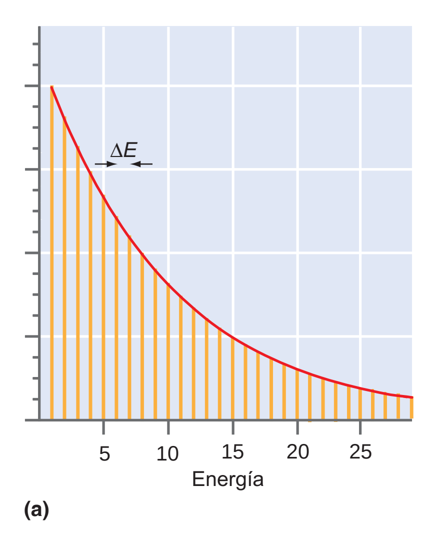
Vemos en la gráfica de la izquierda que cuando $kT/\Delta\varepsilon$ es pequeña, todas las partículas tienen la energía más baja. ¿Cómo interpretamos este resultado? En la medida en que la energía térmica de la partícula, que vale en torno a kT, es mucho menor que la diferencia de energía entre los dos valores permitidos, las partículas con energía más baja pueden ganar energía a través de colisiones con las otras partículas. Sin embargo, conforme $kT/\Delta\varepsilon$ crece (lo que es equivalente a un aumento de la temperatura para una diferencia de energía fija entre dos valores), la energía térmica al azar disponible para las partículas permite que algunas de ellas salten a valores de energía más elevados. Por tanto, n_1 decrece y n_2 crece. Para todas las temperaturas finitas, sin embargo, $n_1 > n_2$. Conforme T se aproxima a infinito, n_1 se hace igual a n_2.

La parte (b) se resuelve gráficamente. El parámetro n_1 se representa en función de $kT/\Delta\varepsilon$ en una escala expandida en la parte derecha de las gráficas precedentes, mostrándonos que $n_1 = 750$ para $kT/\Delta\varepsilon = 0.91$.

Como hemos visto, la población de los estados marcados por sus valores de energía permitidas adyacentes ε_i y ε_j son muy diferentes si

$$\frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_j)}{kT} \geq 1 \tag{13.3}$$

y muy similares si el primer miembro de la Ecuación (13.3) es mucho más pequeño que uno. ¿Cuáles son las consecuencias de este resultado?



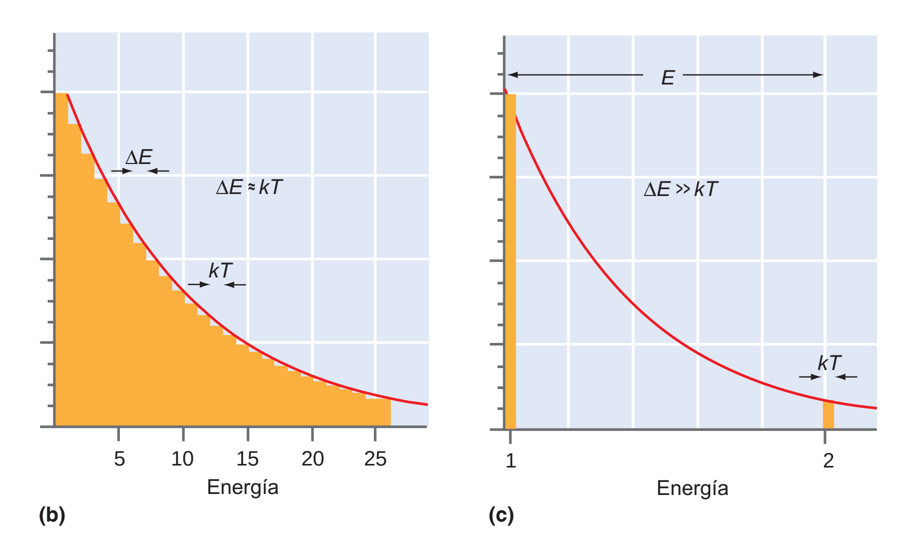


FIGURA 13.1
Se representa la población relativa en los diferentes niveles de energía designados por los enteros 1–25, a T constante, en función de la energía, para (a) niveles de energía discretos, (b) para $\Delta E \approx kT$, y (c) para $\Delta E >> kT$. En las partes (a), (b) y (c), la distribución de Boltzmann describe las poblaciones relativas. Sin embargo, el sistema se comporta como si tuviera un espectro de energía continua sólo si $\Delta E \approx kT$ o si $\Delta E < kT$.

Consideremos un sistema mecanocuántico, que a diferencia de un sistema clásico, tiene un espectro de energía discreto. Los valores permitidos de energía se llaman niveles de enería. Anticipándonos a un sistema que trataremos en el Capítulo 18, nos referimos específicamente a los niveles de energía vibracionales de una molécula. Los niveles permitidos están igualmente espaciados con un intervalo ΔE. Esos niveles de energía discretos están numerados con enteros, comenzando en uno. ¿Bajo qué condiciones este sistema mecanocuántico parece seguir un comportamiento clásico? Lo hará así si el espectro de energía discreto parece ser continuo. ¿Cómo puede ocurrir esto? En un gas en equilibrio, la energía total de una molécula individual fluctuará en un intervalo de $\Delta E \approx kT$ debido a las colisiones de las moléculas entre sí. Por tanto, la energía total de una molécula con un número cuántico vibracional particular fluctuará en el intervalo de anchura kT. En la Figura 13.1 se muestra una representación del número relativo de moléculas que tienen una energía vibracional E, en función de E, para los niveles de energía discretos y para los dos límites indicados, $\Delta E \approx kT$ y $\Delta E >> kT$. La representación se genera usando la distribución de Boltzmann.

Para $\Delta E \approx kT$, cada nivel de energía discreto está lo suficientemente ensanchado por las fluctuaciones de energía como para que los niveles de energía adyacentes no se puedan distinguir. Esto se indica por el solapamiento de las barras amarillas que representan a los estados individuales, en la Figura 13.1b. En este límite, cualquier energía que elijamos en el rango mostrado cae en el área amarilla. Corresponde a un valor permitido y por tanto, el espectro de energía discreto parece ser continuo. En estas condiciones se observará el comportamiento clásico. Sin embargo, si $\Delta E >> kT$, una energía arbitrariamente elegida en el intervalo caerá en el área azul con una probabilidad elevada, ya que las barras amarillas de anchura kT están muy separadas. El área azul corresponde a energías prohibidas y, por tanto, será observable la naturaleza discontinua del espectro de energía. En estas condiciones se observará el comportamiento mecanocuántico.

Si las energías permitidas forman un continuo, la mecánica clásica es suficiente para describir esa características del sistema. Si son discretas, se precisa una descripción mecanocuántica. La palabra “esas características” requiere cierto énfasis. La presión ejercida por las moléculas de H_2 en la caja, provienen de la transferencia de momento controlada por el espectro de energía traslacional de las moléculas, que parece ser continuo, como veremos en el Capítulo 15. Por tanto, no necesitamos la Mecánica Cuántica para discutir la presión en la caja. Sin embargo, si discutimos la absorción de luz por las mismas moléculas de H_2, se requiere una descripción mecanocuántica de la absorción de luz. Esto es así porque la absorción de luz implica una excitación electrónica de la molécula, y el espaciado entre los niveles de energía electrónicos es mucho mayor que kT, de forma que esos niveles permanecen discretos para todas las temperaturas razonables.

13.2 Ondas clásicas y la ecuación de ondas no dispersiva

En el Capítulo 12, vimos que las partículas muestran carácter ondulatorio bajo ciertas condiciones. esto sugiere la existencia de una ecuación de ondas que debiera usarse para describir las partículas. Esta ecuación se llama Ecuación de Schrödinger, y es la ecuación fundamental usada para describir los átomos y moléculas. Sin embargo, antes de discutir la ecuación de ondas mecanocuántica, revisaremos brevemente las ondas clásicas y la ecuación de ondas clásica.

¿Qué características capturan la esencia de las ondas? Pensemos en la colisión entre dos bolas de billar. Podemos tratar las bolas como masas puntuales (cualquier jugador habilidoso reconocerá que esto es una idealización) y aplicar las leyes de Newton del movimiento para calcular las trayectorias, momentos y energías en función del tiempo, si conocemos todas las fuerzas que actúan sobre las bolas. Ahora imaginemos que gritamos. Posiblemente escucharemos un eco. ¿Qué ocurre aquí? Las cuerdas vocales crean una compresión local del aire en nuestra laringe. Esta zona de compresión se propaga hacia adelante desde su fuente como una onda con la velocidad del sonido. Cuanto más alto es el sonido, mayor es la presión en la zona comprimida. Esta es la amplitud de la onda y la energía contenida en esta onda es proporcional al cuadrado de la presión máxima. El sonido se refleja en una superficie y vuelve hacia nosotros como una compresión local debilitada del aire. Cuando la onda incide en nuestro oído, se genera una señal que reconocemos como sonido. Nótese que esta transferencia de energía es fundamentalmente diferente de la transferencia directa que ocurre en la colisión de dos bolas de billar. La energía asociada a la onda de sonido sólo está altamente localizada en el tiempo y en el punto de origen en nuestra laringe. La energía almacenada en una onda no está fuertemente localizada en un pequeño volumen, excepto en el punto del origen. Una importante característica adicional de una onda es que se propaga con una velocidad y frecuencia características. La velocidad y frecuencia gobiernan la variación de la amplitud con el tiempo para una posición fija del observador, con respecto a la fuente y la variación de la amplitud con la distancia entre la fuente y el observador a un tiempo fijado.



13.1 Ondas transversales, longitudinales y de superficies Waves

Una onda se puede representar gráficamente como una sucesión de **frentes de onda**, correspondientes a superficies en las que la amplitud de la onda tiene un valor máximo o mínimo. Una fuente puntual emite ondas esféricas como se muestra en la Figura 13.2b, y la luz pasa a través de una rendija rectangular se puede representar mediante ondas cilíndricas como se muestra en la Figura 13.2c. Las ondas enviadas desde una fuente lejana como el Sol visto desde la Tierra, son ondas esféricas con tan poca curvatura que se pueden representar como ondas planas, como se muestra en la Figura 13.2a.

Matemáticamente, la amplitud de una onda se puede describir por una **función de ondas**. La función de ondas describe como depende la amplitud de la perturbación depende de las variables x y t. La variable x se mide según la dirección de propagación. Por conveniencia, sólo consideramos las ondas sinusoidales de longitud de onda λ y **frecuencia** única $\nu = 1/T$, donde T es el **periodo**. La velocidad, v, frecuencia, ν, y **longitud de onda**, λ, están relacionadas por $v = \lambda\nu$. La amplitud de pico a pico de la onda es 2A:

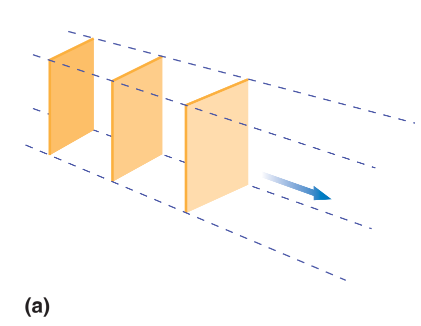
$$\Psi(x,t) = A\,\mathrm{sen}\,2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - \frac{t}{T}\right) \tag{13.4}$$

En esta ecuación hemos elegido arbitrariamente nuestro cero de tiempo y distancia, tales que $\Psi(0,0) = 0$. Esta ecuación representa una onda que se mueve en la dirección x positiva. Podemos convencernos de esto viendo cómo cambia un rasgo específico de esta onda con el tiempo . La amplitud de la onda es cero para

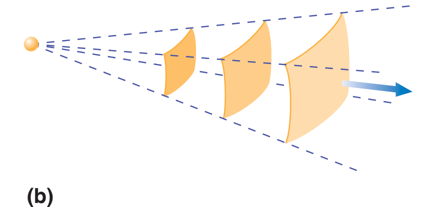
$$2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - \frac{t}{T}\right) = n\pi \tag{13.5}$$

donde n es un entero. Despejando x, se obtiene la situación de los nodos:

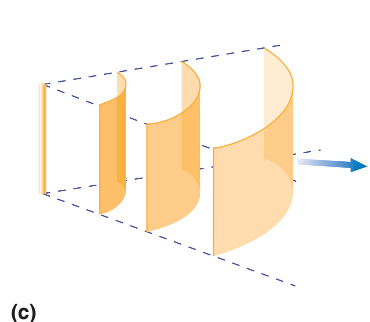
$$x = \lambda\left(\frac{n}{2} + \frac{t}{T}\right) \tag{13.6}$$



(a)



(b)



(c)

FIGURA 13.2
Las ondas se pueden representar por una sucesión de superficies sobre las que la amplitud de la onda tiene sus valores máximos y mínimos. La distancia entre superficies sucesivas es la longitud de onda. Se muestran superficies representativas para (a) ondas planas, (b) ondas esféricas, y (c) ondas cilíndricas. La dirección de propagación de las ondas es perpendicular a las superficies, como indican las flechas azules.

Nótese que x crece conforme t crece, mostrando que la onda se mueve en la dirección de x positivas. La Figura 13.3 muestra una gráfica de las funciones de onda. Para representar esta función en dos dimensiones, una de las variables se mantiene constante.

La forma funcional de la Ecuación (13.4) aparece tan a menudo, que es conveniente combinar algunas de las constantes y variables, para escribir la amplitud de la onda como sigue

$$\Psi(x,t) = A\,\mathrm{sen}(kx - \omega t) \tag{13.7}$$

La cantidad k se llama **vector de ondas** y se define mediante $k = 2\pi/\lambda$. La cantidad $\omega = 2\pi\nu$ se llama **frecuencia angular**. Ambas aparecerán a menudo en el resto de este libro.

Debido a que la amplitud de onda es una función seno en nuestro caso, tiene el mismo valor cuando el argumento cambia en 2π. La elección del cero para la posición o el tiempo es arbitraria y se elige por conveniencia. Para ilustrar esto, consideremos la Ecuación (13.7) escrita en la forma

$$\Psi(x,t) = A\,\mathrm{sen}(kx - \omega t + \phi) \tag{13.8}$$

donde la cantidad ϕ se ha añadido al argumento de la función seno. Esto es apropiado cuando $\Psi(0,0) \neq 0$. El argumento de la función de onda se llama la **fase** y un cambio en la fase inicial ϕ desplaza la función de onda a la derecha o la izquierda, respecto al eje horizontal de la Figura 13.3, dependiendo del signo de ϕ.

La Figura 13.3 proporciona importante información sobre una onda que se propaga, debido a que los ejes dan los valores de la amplitud y x o t. Esto es incompleto porque, por ejem-

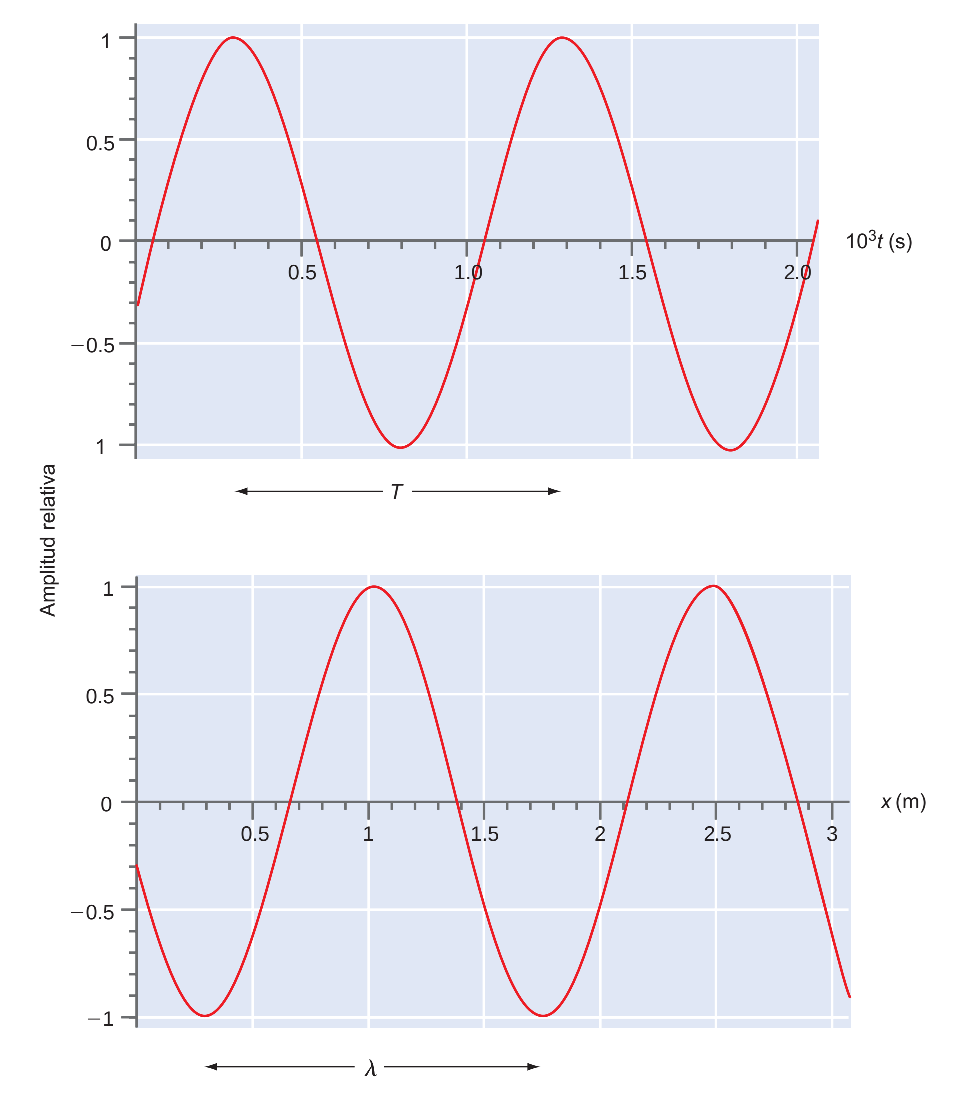


FIGURA 13.3
El cuadro superior muestra la amplitud de la onda en función del tiempo en un punto fijo. La onda está completamente definida por el periodo, la amplitud máxima y la amplitud a $t = 0$. El cuadro inferior muestra la información análoga cuando la amplitud de la onda se representa en función de la distancia para un tiempo dado. $\lambda = 1.46$ m y $T = 1.00 \times 10^{-3}$ s.

plo, la curva de amplitud frente a la distancia sólo muestra una dirección en el espacio. Una onda que se propaga en el espacio tridimensional puede tener amplitudes en direcciones diferentes. Los dos tipos comunes de ondas encontradas son: **ondas planas** y **ondas esféricas**.

Cuando dos o más ondas están presentes en la misma región del espacio sus amplitudes dependientes del tiempo se suman y se dice que las ondas se interfieren. La **interferencia** entre dos ondas da lugar a una intensificación en una región del espacio (**interferencia constructiva**) si las amplitudes son ambas positivas o negativas. Puede ocurrir también una cancelación de la amplitud de la onda en una región del espacio (**interferencia destructiva**) si las amplitudes de las ondas tienen signo opuesto e igual magnitud. En la condición de interferencia constructiva, las ondas que se originan en dos fuentes están en fase. Están fuera de fase en la condición de interferencia destructiva. Esto es cierto debido a que los máximos de las funciones de onda de las dos fuentes estarán alineados (interferencia constructiva) sólo si las fases de las dos funciones son las mismas dentro de un múltiplo entero de 2π. En las posiciones de interferencia destructiva, las fases deben diferir en $(2n+1)\pi$, donde n es un entero.



13.2 Interferencia de dos ondas propagándose

Puede aparecer también interferencia con una dependencia temporal muy diferente de la amplitud de la onda que ya hemos discutido, a saber, la fomación de nodos fijados espacialmente donde la amplitud de la onda es cero en todo el tiempo. Consideremos la superposición de dos ondas de la misma frecuencia y amplitud que se mueven en sentidos opuestos. La amplitud de onda resultante es la suma de las amplitudes individuales:

$$\Psi(x,t) = A[\text{sen}(kx - \omega t) + \text{sen}(kx + \omega t)] \tag{13.9}$$

Usando la indentidad trigonométrica estándar $\text{sen}(\alpha \pm \beta) = \text{sen}\,\alpha \cos\beta \pm \cos\alpha\,\text{sen}\,\beta$, la Ecuación (13.9) se puede simplificar a

$$\Psi(x,t) = 2A\,\text{sen}\,kx\;\cos\omega t = \psi(x)\cos\omega t \tag{13.10}$$

Esta función de x y t es un producto de dos funciones, cada una de las cuales depende sólo de una de las variables. Por tanto, la posición de los nodos es la misma en todo el tiempo. Esta propiedad distingue las **ondas estacionarias** de las **ondas que se propagan** en las que la onda completa, incluyendo los nodos, se propaga a la misma velocidad.



13.3 Interferencia de dos ondas estacionarias

La forma que toman las ondas estacionarias se muestra en la Figura 13.4. Las ondas estacionarias se producen si el espacio en el que las ondas se pueden propagar está limitado. Por ejemplo, el punteo de una cuerda de guitarra da lugar a una onda estacionaria porque la cuerda está fija en los dos extremos. Las ondas estacionarias juegan un papel importante en Mecánica Cuántica porque, como demostraremos más tarde, representan **estados estacionarios**, que son estados del sistema en los que las propiedades medibles del sistema no cambian con el tiempo.

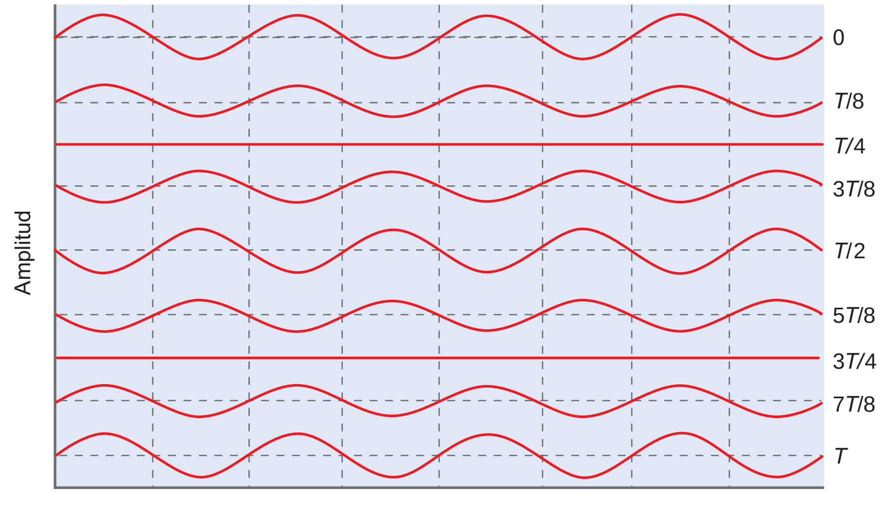


FIGURA 13.4
La evolución en el tiempo de una onda estacionaria en un punto fijo. Se muestran los intervalos de tiempo en función del periodo T. Las líneas verticales indican las posiciones nodales x_0. Nótese que la función de onda tiene nodos temporales en $t = T/4$ y $3T/4$.

Como hemos visto, las dependencias funcionales de la amplitud de onda con el tiempo y la distancia no son independientes, excepto en las ondas estacionarias. Para la propagación en un medio en el que todas las frecuencias lo hacen con la misma velocidad (medio no dispersivo) podemos escribir

$$\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\mathrm{v}^2}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial t^2} \tag{13.11}$$

La Ecuación (13.11) se conoce como **la ecuación de ondas no dispersiva clásica** y v designa la velocidad a la que la onda se propaga. Esta ecuación proporciona un punto de partida para justificar la ecuación de Schrödinger, que es la ecuación de ondas mecanocuántica fundamental. (*véase* el Suplemento Matemático, Apéndice A, para una discusión de la diferenciación parcial.) El Problema Ejemplo 13.2 demuestra que la forma de la onda que se propaga que hemos usado es una solución de la ecuación de ondas no dispersiva.

PROBLEMA EJEMPLO 13.2

La ecuación de ondas no dispersiva en una dimensión viene dada por

$$\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\mathrm{v}^2}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial t^2}$$

Demuestre que la onda que se propaga $\Psi(x,t) = A\mathrm{sen}(kx-\omega t+\phi)$ es una solución de la ecuación de ondas no dispersiva. ¿Cómo está relacionada la velocidad con k y ω ?

Solución

$$\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\mathrm{v}^2}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial t^2}$$

$$\frac{\partial^2 A\mathrm{sen}(kx-\omega t+\phi)}{\partial x^2} = -k^2 A\mathrm{sen}(kx-\omega t+\phi)$$

$$\frac{1}{\mathrm{v}^2}\frac{\partial^2 A\mathrm{sen}(kx-\omega t+\phi)}{\partial t^2} = \frac{-\omega^2}{\mathrm{v}^2}A\mathrm{sen}(kx-\omega t+\phi)$$

Igualando estos dos resultados obtenemos $\mathrm{v} = \omega/k$.

13.3 Las ondas están convenientemente representadas por funciones complejas

Resulta que las matemáticas para tratar funciones de onda son mucho más simples si estas funciones se representan en el plano complejo. Como hemos discutido, una onda viajando en la dirección x positiva se puede describir por la función

$$\Psi(x,t) = A\mathrm{sen}(kx-\omega t+\phi) = A\cos(kx-\omega t+\phi-\pi/2) = A\cos(kx-\omega t+\phi') \tag{13.12}$$

donde $\phi' = \phi - \pi/2$. Usando la fórmula de Euler, $e^{i\alpha} = \exp(i\alpha) = \cos\,\alpha + i\sin\,\alpha$, la ecuación (13.12) se puede escribir como

$$\begin{aligned}\Psi(x,t) &= \mathrm{Re}\,(Ae^{i(kx-\omega t+\phi')}) \\ &= \mathrm{Re}\,(A\exp i(kx-\omega t+\phi')\end{aligned} \tag{13.13}$$

donde la notación Re indica que consideramos solamente la parte real de la función compleja que le sigue.

Mientras que las funciones de onda consideradas previamente (por ejemplo, ondas sonoras) tienen amplitudes reales, las funciones de onda mecanocuánticas pueden tener amplitudes complejas. Trabajar solamente con la parte real de las funciones hace algo más pesado el tratamiento matemático, así que es más sencillo trabajar con la función compleja total, sabiendo que siempre podemos extraer la parte real, si deseamos hacerlo.

La función de onda de la Ecuación (13.13) puede reescribirse entonces en la forma

$$\Psi(x,t) = A \exp i(kx - \omega t + \phi') \tag{13.14}$$

Todas las cantidades que caracterizan la onda completamente, a saber, la amplitud máxima, la longitud de onda, el periodo de oscilación y el ángulo de la fase para $t = 0$ y $x = 0$, están contenidas en la Ecuación (13.14). Operaciones tales como la suma de dos ondas para formar una superposición así como la diferenciación y la integración son mucho más fáciles cuando se usa la notación exponencial compleja que cuando se usan las funciones de onda trigonométricas reales.

La siguiente lista relaciona los aspectos de los números complejos que se usarán frecuentemente en este libro. Los Problemas Ejemplo 13.3 y 13.4 muestran cómo se trabaja con los números complejos. Véase el Suplemento de matemáticas para una discusión más detallada.

- Un número o función compleja se puede escribir como $a + ib$, donde a y b son números o funciones reales e $i = \sqrt{-1}$, o de forma equivalente $re^{i\theta}$, donde $r = \sqrt{a^2 + b^2}$ y $\theta = \cos^{-1}(a/r)$.
- La **conjugada compleja** de un número o función complejos, f se denota por f^*. La conjugada compleja se obtiene sustituyendo $-i$ en f donde aparezca i. La conjugada compleja del número o función $a + ib$ es $a - ib$ y la conjugada compleja de $re^{i\theta}$ es $re^{-i\theta}$.
- La magnitud de un número o función complejos f es un número o función real denotado por $|f|$, donde $|f| = \sqrt{f^* f}$. Para $f = a + ib$ o $re^{-i\theta}$, $|f| = \sqrt{a^2 + b^2}$ o r, respectivamente.

PROBLEMA EJEMPLO 13.3

a. Exprese el número complejo 4 + 4i en la forma $re^{i\theta}$.

b. Exprese el número complejo $3e^{i3\pi/2}$ en la forma $a + ib$.

Solución

a. La magnitud de 4 + 4i es $[(4+4i)(4-4i)]^{1/2} = 4\sqrt{2}$. La fase está dada por

$$\cos\theta = \frac{4}{4\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \text{o} \quad \theta = \cos^{-1}\frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{\pi}{4}$$

Por tanto, 4 + 4i se puede escribir como $4\sqrt{2}\, e^{i\,(\pi/4)}$.

b. Usando la relación $e^{i\alpha} = \exp(i\alpha) = \cos\ \alpha + i\,\mathrm{sen}\,\alpha$, $3e^{i3\pi/2}$ se puede escribir

$$3\left(\cos\frac{3\pi}{2} + i\,\mathrm{sen}\frac{3\pi}{2}\right) = 3(0 - i) = -3i$$

PROBLEMA EJEMPLO 13.4

Determine la magnitud de los siguientes números complejos:

a. $(1+i)(\sqrt{2}+5i)$

b. $\dfrac{1+\sqrt{3}i}{11-2i}$

c. $\dfrac{e^{\sqrt{2}i\pi}e^{-3i\pi}}{4e^{i\pi/4}}$

d. $\dfrac{1+6i}{i}$

Solución

La magnitud de un número o función complejos f es $\sqrt{f^* f}$. Nótese que la magnitud de un número complejo es un número real.

a. $\sqrt{(1+i)(\sqrt{2}+5i)(1-i)(\sqrt{2}-5i)} = 3\sqrt{6}$

b. $\sqrt{\dfrac{1+\sqrt{3}i}{11-2i}\,\dfrac{1-\sqrt{3}i}{11+2i}} = \dfrac{2}{5\sqrt{5}}$

c. $\sqrt{\dfrac{e^{\sqrt{2}i\pi}e^{-3i\pi}}{4e^{i\pi/4}}\,\dfrac{e^{-\sqrt{2}i\pi}e^{+3i\pi}}{4e^{-i\pi/4}}} = \dfrac{1}{4}$

d. $\sqrt{\dfrac{1+6i}{i}\,\dfrac{1-6i}{-i}} = \sqrt{37}$

13.4 Ondas mecanocuánticas y la ecuación de Schrödinger

En esta sección, justificamos la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo combinando la ecuación de ondas no dispersivas clásica y la relación de de Broglie. Para las ondas estacionarias clásicas, vimos en la Ecuación (13.10) que la función de onda es un producto de dos funciones, una de las cuales depende sólo de las coordenadas espaciales y la otra depende sólo del tiempo:

$$\Psi(x,t) = \psi(x)\cos\omega t \tag{13.15}$$

Si se substituye esta función en la Ecuación (13.11), obtenemos

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{\omega^2}{\mathrm{v}^2}\psi(x) = 0 \tag{13.16}$$

La parte dependiente del tiempo $\cos\omega t$ se cancela porque aparece en ambos miembros de la ecuación, después de efectuar la derivada con respecto al tiempo en ambos miembros. Usando las relaciones $\omega = 2\pi\nu$ y $\nu\lambda = v$, la Ecuación (13.16) queda como sigue

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi(x) = 0 \tag{13.17}$$

Hasta aquí, todo lo que hemos escrito es para una onda clásica. Introducimos la mecánica cuántica usando la relación de de Broglie, $\lambda = h/p$ para la longitud de onda. El momento está relacionado con la energía total, E, y la energía potencial, V(x), por

$$\frac{p^2}{2m} = E - V(x) \quad \text{o} \quad p = \sqrt{2m(E - V(x))} \tag{13.18}$$

Introduciendo esta expresión para el momento en la relación de de Broglie y sustituyendo la expresión obtenida para λ en la Ecuación (13.17), obtenemos

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}[E - V(x)]\psi(x) = 0 \tag{13.19}$$

Usando la abreviatura $\hbar = h/2\pi$ y reescribiendo la Ecuación (13.19), obtenemos la **ecuación de Schrödinger independiente del tiempo** en una dimensión:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \tag{13.20}$$

Esta es la ecuación fundamental que se usa para estudiar los estados estacionarios de los sistemas mecanocuánticos. Los estados estacionarios son aquellos para los que los valores de los observables (*véase* la Sección 13.5) son independientes del tiempo. Los familiares orbitales $1s$ y $2p_z$ del átomo de hidrógeno son ejemplos de soluciones $\psi(x)$ para estados estacionarios obtenidos de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

Hay una forma mecanocuántica análoga de la ecuación de ondas no dispersiva clásica dependiente del tiempo. Es la llamada **ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo** y tiene la siguiente forma:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t)\Psi(x,t) \tag{13.21}$$

Esta ecuación relaciona las derivadas temporales y espaciales de $\Psi(x,t)$ con la función de energía potencial V(x, t). Se aplica a sistemas en los que la energía cambia con el tiempo. Por ejemplo, la ecuación dependiente del tiempo se usa para modelar la espectroscopía infrarroja, en la que la energía de una molécula cambia cuando absorbe un fotón.

Estas dos ecuaciones que formuló Schrödinger son la base de todos los cálculos mecanocuánticos. Su validez ha sido confirmada en incontables experimentos llevados a cabo en los

últimos 80 años. El aspecto de las ecuaciones es muy diferente al de las ecuaciones del movimiento de Newton. La masa de la partícula aparece en las dos formas de la ecuación de Schrödinger, pero ¿que significado se le da a $\Psi(x,t)$ y a $\psi(x)$? Esta cuestión se discutirá con algún detalle en el Capítulo 14. Por ahora, diremos que $\Psi(x,t)$ y $\psi(x)$ representan la amplitud de la onda que describe la partícula o sistema de partículas en consideración. Para mantener la notación simple, sólo hemos incluido una coordenada espacial, pero nótese que, en general, la parte espacial de $\Psi(x,t)$, denotada $\psi(x)$, depende de todas las coordenadas espaciales.

Nos centraremos principalmente en los estados estacionarios de un sistema mecanocuántico. Para estos estados, se satisfacen las dos ecuaciones de Schrödinger dependiente del tiempo e independiente del tiempo. En este caso,

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t} = E\Psi(x,t) \tag{13.22}$$

Para estados estacionarios, $\Psi(x,t) = \psi(x)f(t)$. Sustituyendo esta expresión en la Ecuación (13.22) obtenemos

$$i\hbar\frac{df(t)}{dt} = Ef(t) \quad \text{o} \quad \frac{df(t)}{dt} = -i\frac{E}{\hbar}f(t) \tag{13.23}$$

Resolviendo esta ecuación, obtenemos $f(t) = e^{-i(E/\hbar)t}$. Hemos demostrado que las funciones de onda que describen los estados cuya energía es independiente del tiempo tienen la forma

$$\Psi(x,t) = \psi(x)e^{-i(E/\hbar)t} \tag{13.24}$$

Nótese que $\Psi(x,t)$ es el producto de dos funciones, cada una de las cuales depende solamente de una variable. Si vamos hacia atrás y miramos lo que escribimos para las ondas estacionarias en la Ecuación (13.10), veremos el mismo resultado. Esto no es una coincidencia, porque los estados estacionarios en mecánica cuántica también corresponden a ondas estacionarias.

13.5 Resolución de la ecuación de Schrödinger: operadores, observables, funciones propias y valores propios

Ahora que hemos introducido la ecuación de ondas mecanocuántica, necesitamos aprender cómo trabajar con ella. En esta sección, desarrollamos este asunto introduciendo el lenguaje que se usa para resolver la ecuación de Schrödinger. Los conceptos clave introducidos son los de operadores, observables, funciones propias y valores propios. Estos términos se definen más tarde. Es necesaria una buena comprensión de estos conceptos para entender los postulados mecanocuánticos en el Capítulo 14.

Las dos formas de la ecuación de Schrödinger son ecuaciones diferenciales cuyas soluciones dependen de la forma de la energía potencial $V(x)$. Nuestro énfasis en los siguientes capítulos lo pondremos en el uso de las soluciones de la ecuación independiente del tiempo para varios problemas tales como el oscilador armónico o el átomo de hidrógeno para aumentar nuestra comprensión de la química. No nos centramos en cómo se resuelven las ecuaciones diferenciales. Sin embargo, es muy útil desarrollar una comprensión general del formalismo usado para resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Esta introducción incial es breve, porque nuestro objetivo inicial es conseguir una amplia visión del lenguaje de la mecánica cuántica. A medida que trabajemos con estos nuevos conceptos en los capítulos sucesivos, llegarán a sernos familiares.

Comenzamos ilustrando el significado del término operador en el contexto de la mecánica clásica. Pensamos en cómo describiríamos la evolución temporal de un sistema que consta de una partícula sobre la que actúa una fuerza. Se conoce la velocidad en el tiempo, t_1 y queremos conocer la velocidad a un tiempo posterior, t_2. Escribimos la segunda ley de Newton

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = F(x,t) \tag{13.25}$$

y la integramos para dar

$$\mathrm{v}(t_2) = \mathrm{v}(t_1) + \frac{1}{m}\int_{t_1}^{t_2} F(x,t)\,dt \tag{13.26}$$

En otras palabras, describimos este proceso como la serie de operaciones:

- Integrar la fuerza que actúa sobre las partículas en el intervalo t_1 a t_2.
- Multipicar por la inversa de la masa.
- Añadir esta cantidad a la velocidad al tiempo t_1.

Estas acciones tienen los nombres de *integrar*, *obtener la inversa*, *multiplicar* y *sumar* y todas se clasifican como operadores. Nótese que partimos del segundo miembro de la ecuación y trabajamos para obtener el primer miembro. Este proceso parece tedioso, pero, si se practica, nos ayudará a comprender cómo resolver la ecuación de Schrödinger.

¿Cómo se usan los operadores en mecánica cuántica? Para toda cantidad medible (**observable**), tal como la energía, momento o posición, hay un **operador** correspondiente en Mecánica Cuántica. Los operadores mecanocuánticos implican diferenciación con respecto a una variable tal como x o la multiplicación por x o una función de la energía como $V(\mathrm{x})$. Los operadores se denotan con un acento circunflejo: $\hat{O}$.

Igual que una ecuación diferencial tiene una serie de soluciones, un operador $\hat{O}$ tiene una serie de funciones propias y valores propios. Esto significa que hay una serie de funciones de onda ψ_n con el índice n tal que

$$\hat{O}\psi_n = a_n\psi_n \tag{13.27}$$

El operador que actúa sobre esas funciones de onda especiales devuelve la función de onda multiplicada por un número. Estas funciones especiales se denominan **funciones propias** del operador y los a_n se denominan **valores propios**. Los valores propios de los operadores mecanocuánticos son siempre números reales, porque corresponden a valores de observables que se miden en un experimento. Hay, en general, un número infinito de funciones propias para un operador dado, para el sistema específico bajo consideración. Por ejemplo, las funciones propias para el operador energía total (energía cinética más la potencial) para el átomo de hidrógeno son las funciones de onda que describen los orbitales que conocemos como 1*s*, 2*s*, $2p_x$, . . . La serie de estas funciones propias tiene un tamaño infinito. Los correspondientes valores propios son las energías orbitales 1*s*, 2*s*, $2p_x$, . . .

Podemos reconocer ahora que la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es una ecuación de autovalores para la energía total, E

$$\left\{\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right\}\psi_n(x) = E_n\psi_n(x) \tag{13.28}$$

donde la expresión entre llaves {} es el operador energía total. Este operador viene dado por el símbolo $\hat{H}$ en Mecánica Cuántica y se denomina Hamiltoniano por razones históricas. Con esta notación, la Ecuación (13.28) se puede escribir en la forma

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \tag{13.29}$$

El operador actúa sobre sus funciones propias y devuelve la función propia multiplicada por el correspondiente valor propio. En el Problema Ejemplo 13.5 este formalismo se aplica a dos operadores. La resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es equivalente a encontrar la serie de funciones propias y valores propios que son solución del problema de autovalores de la Ecuación (13.29). En este capítulo, consideramos sólo un único operador que actúa sobre una función. En el Capítulo 17, mostraremos que el resultado de dos operaciones se-

cuenciales sobre una función puede depender del orden en el que se efectúan las operaciones. Este hecho tiene implicaciones importantes para los procesos de medida en Mecánica Cuántica.

PROBLEMA EJEMPLO 13.5

Consideremos los operadores d/dx y d^2/dx^2. ¿Es la función $\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ una función propia de esos operadores? Si es así, ¿cuáles son los valores propios? Nótese que A, B y k son números reales.

Solución

Para comprobar si una función es función propia de un operador, tenemos que ver si el resultado es la misma función multiplicada por una constante:

$$\frac{d(Ae^{ikx} + Be^{-ikx})}{dx} = ik\,Ae^{ikx} - ik\,Be^{-ikx} = ik(Ae^{ikx} - Be^{-ikx})$$

En este caso, el resultado no es $\psi(x)$ multiplicada por una constante, de forma que $\psi(x)$ no es función propia del operador d/dx salvo que A o B sean cero.

$$\frac{d^2(Ae^{ikx} + Be^{-ikx})}{dx^2} = (ik)^2\,Ae^{ikx} + (-ik)^2\,Be^{-ikx} = -k^2(Ae^{ikx} + Be^{-ikx}) = -k^2\psi(x)$$

Esta ecuación demuestra que $\psi(x)$ es una función propia del operador d^2/dx^2 con el valor propio $-k^2$.

En general, un operador mecanocuántico como $\hat{H}$ tiene un número infinito de funciones propias. ¿Cómo están relacionadas entre sí las funciones propias de un operador mecanocuántico? Discutimos dos de las propiedades más importantes en las siguientes secciones, a saber, la ortogonalidad y la completitud.

13.6 Las funciones propias de un operador mecanocuántico son ortogonales

La ortogonalidad es un concepto que nos es familiar en un espacio vectorial. Por ejemplo, la ortogonalidad en el espacio de coordenadas cartesianas en tres dimensiones está definida por

$$\mathbf{x} \cdot \mathbf{y} = \mathbf{x} \cdot \mathbf{z} = \mathbf{y} \cdot \mathbf{z} = 0 \qquad (13.30)$$

donde el producto escalar entre los vectores unitarios según los ejes x, y y z es cero. En el espacio de funciones, la expresión análoga que define la **ortogonalidad** entre las funciones propias $\psi_i(x)$ y $\psi_j(x)$ de un operador mecanocuántico es

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(x)\psi_j(x)\,dx = 0 \quad \text{salvo que } i = j \qquad (13.31)$$

El Problema Ejemplo 13.6 muestra que se pueden usar los métodos gráficos para determinar si dos funciones son ortogonales.

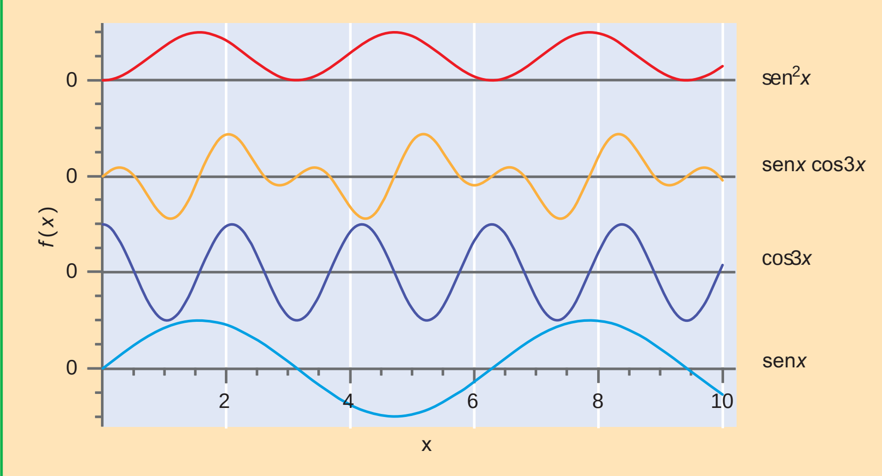
PROBLEMA EJEMPLO 13.6

Demuestre gráficamente que sen x y cos $3x$ son funciones ortogonales. Demuestre, también, gráficamente que $\int_{-\infty}^{\infty}(\text{sen}\,mx)(\text{sen}\,nx)\,dx \neq 0$ para $n = m = 1$.

Solución

Las funciones se muestran en las siguientes gráficas. Los ejes verticales se han desplazado para evitar el solapamiento y la línea horizontal indica el cero para cada representación. Como las funciones son periódicas, podemos extraer conclusiones

sobre su comportamiento en un intervalo infinito, viendo como se comporta en cualquier intervalo que sea múltiplo entero del periodo.



La integral de esas funciones es igual a la suma de las áreas entre las curvas y la línea cero. Las áreas por encima y debajo de la línea contribuyen con signo positivo y negativo, respectivamente, e indican que $\int_{-\infty}^{\infty} \sin x \; \cos 3x \; dx = 0$ y $\int_{-\infty}^{\infty} \sin x \; \sin x \; dx > 0$. Por razones similares, podríamos demostrar que dos funciones cualesquiera del tipo sen mx y sen nx o cos mx y cos nx son ortogonales salvo que $n = m$. ¿Son ortogonales las funciones cos mx y sin $mx(m = n)$?

Recordemos que el superíndice * sobre una función, indica la conjugada compleja. En la Ecuación (13.31) aparece el producto $\psi_i^*(x)\psi_j(x)$ en lugar de $\psi_i(x)\psi_j(x)$ debido a que las funciones de onda en mecánica cuántica pueden ser funciones complejas de x y t. Si además la integral de la Ecuación (13.31) tiene el valor de uno para $i = j$, diremos que las funciones están normalizadas y forman una serie ortonormal. Como veremos en el Capítulo 14, las funciones de onda deben estar normalizadas, de forma que se pueden usar para calcular probabilidades. Mostramos cómo normalizar las funciones de onda en los Problemas Ejemplo 13.7 y 13.8.

PROBLEMA EJEMPLO 13.7

Normalize la función $a(a-x)$ en el intervalo $0 \le x \le a$.

Solución

Para normalizar una función $\psi(x)$ en un intervalo dado, la multiplicamos por una constante N, y calculamos N a partir de la ecuación $N^2\int_0^a \psi^*(x)\psi(x)dx = 1$. En este caso particular,

$$N^2\int_0^a [a(a-x)]^2 dx = 1$$

$$N^2a^2\int_0^a [a^2 - 2ax + x^2]\,dx = 1$$

$$N^2\left(a^4x - a^3x^2 + a^2\frac{x^3}{3}\right)_0^a = 1$$

$$N^2\frac{a^5}{3} = 1 \text{ por lo que } N = \sqrt{\frac{3}{a^5}}$$

La función de onda normalizada es $\sqrt{\dfrac{3}{a^5}}\, a(a-x)$

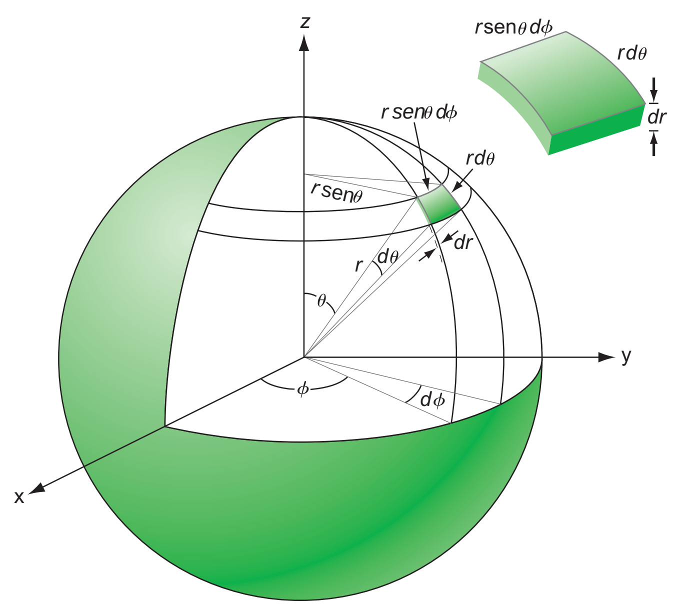


FIGURA 13.5
Definición las variables y el elemento de volumen en coordenadas esféricas.

Hasta ahora, hemos considerado funciones de una sola variable. Esto nos limita a tratar con una sola dimensión espacial. Como veremos en el Capítulo 18, problemas importantes como el oscilador armónico se pueden resolver en un marco unidimensional. La extensión a tres variables independientes es importante para describir sistemas tridimensionales. El sistema tridimensional más importante para nosotros es el átomo. Los átomos de capa cerrada son esféricamente simétricos, de forma que podemos esperar que las funciones de onda atómicas que mejor lo describen sean las coordenadas esféricas, como se muestra en la Figura 13.5. Por tanto, vamos a familiarizarnos con la integración en esas coordenadas. El Suplemento de matemáticas proporciona una discusión más detallada del trabajo con coordenadas esféricas. Nótese, en particular, que el elemento de volumen en coordenadas esféricas es $r^2 \operatorname{sen} \theta dr\, d\theta d\phi$ y no $dr\, d\theta d\phi$. En el Problema Ejemplo 13.8 se normaliza una función en coordenadas esféricas.

PROBLEMA EJEMPLO 13.8

Normalize la función e^{-r} en el intervalo $0 \le r \le \infty;\ 0 \le \theta \le \pi;\ 0 \le \phi \le 2\pi$.

Solución

Procedemos como en el Problema ejemplo 13.7, recordando que el elemento de volumen en coordenadas esféricas es $r^2 \operatorname{sen} \theta dr\, d\theta d\phi$:

$$N^2 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \operatorname{sen}\theta d\theta \int_0^{\infty} r^2 e^{-2r} dr = 1$$

$$4\pi N^2 \int_0^{\infty} r^2 e^{-2r} dr = 1$$

Usando la integral estándar $\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = n!/a^{n+1}$ $(a > 0,\ n$ es un entero positivo$)$, obtenemos

$$4\pi N^2 \frac{2!}{2^3} = 1 \text{ donde } N = \sqrt{\frac{1}{\pi}}. \text{ La función de onda normalizada es } \sqrt{\frac{1}{\pi}}\, e^{-}.$$

Nótese que la integración de cualquier función que implica a r, incluso si no aparecen explícitamente θ o ϕ, requiere la integración sobre las tres variables.

13.7 Las funciones propias de un operador mecanocuántico forman una serie completa

Las funciones propias de un operador mecanocuántico tienen otra propiedad muy importante que se usa frecuentemente. Las funciones propias de un operador mecanocuántico forman una **serie completa**. La idea de una serie completa es famiilar en el sistema de coordenadas cartesianas tridimensionales. Debido a que los tres vectores unitarios mutuamente perpendiculares x, y y z forman una serie completa, cualquier vector tridimensional se puede expresar como una combinación lineal de x, y y z.

La **completitud** se define de forma similar en el espacio funcional. Las funciones propias de cualquier vector mecanocuántico forman una serie completa. Esto significa que cualquier función que se comporte bien, $f(x)$ (esto es, una función de onda), se puede desarrollar en términos de las funciones propias de cualquiera de los operadores mecanocuánticos de interés para nosotros, definidos en el mismo espacio, x en este caso:

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \psi_n(x) \tag{13.32}$$

La Ecuación (13.32) tiene una forma familar debido a que es exactamente el mismo formalismo que se usa en las series de Fourier sen y cos. *Véase* el Suplemento de matemáticas para una discusión más detallada de las series de Fourier.

Para ilustrar la utilidad de una serie completa de funciones, desarrollamos una función, $f(x)$ que es periódica en el intervalo de longitud $2b$, mediante una combinación lineal de funciones ortogonales $\text{sen}(n\pi x/b)$ y $\cos(n\pi x/b)$. Estas funciones forman una serie completa si se incluyen todos los valores de n. Desarrollar funciones de onda mecanocuánticas en una serie de funciones es lo que a menudo haremos en los capítulos siguientes, particularmente en el Capítulo 27 en el que discutimos la Química Computacional. Debido a que las funciones seno y coseno forman una serie completa, el grado en el que la aproximación se parece a la exacta solamente depende de cuántos términos estemos dispuestos a incluir en nuestra suma. Como estamos interesados en saber como de buena es nuestra aproximación, comenzamos con una función conocida, la aproximamos por una suma y comprobamos lo bien que funciona.

Tomamos la función periódica

$$f(x) = \left\{50\left(\frac{x}{b}\right)^2 - 1\right\} e^{-\frac{25x^2}{2b^2}} \quad \text{si} \quad -1 \le \frac{x}{b} < 1 \tag{13.33}$$

$$f(x) = f(x - 2b) \text{ para todo } x$$

y la aproximamos como una serie de Fourier, que es una combinación lineal de funciones sen y cos:

$$f(x) = d_0 + \sum_{n=1}^{m}\left[c_n \,\text{sen}\left(\frac{n\pi x}{b}\right) + d_n \cos\left(\frac{n\pi x}{b}\right)\right] \tag{13.34}$$



13.4 Desarrollo de funciones mediante series de Fourier

Veremos en el Capítulo 18 que en el intervalo $-1 \leq x/b < 1$, esta función es una función propia del operador energía total para el oscilador armónico mecanocuántico.

Para obtener un buen grado de aproximación, necesitamos un criterio que nos permita elegir los coeficientes óptimos d_0, c_n, y d_n. En nuestro caso, la función es par, $f(x) = f(-x)$, de forma que todos los coeficientes c_n son iguales a cero. Para la serie de Fourier, los valores para los d_n se obtienen fácilmente usando las condiciones de ortogonalidad de las funciones seno y coseno. Para obtener d_n, multiplicamos ambos miembros de la Ecuación (13.34) por una de las funciones del desarrollo, por ejemplo $\cos(m\pi x/b)$, e integramos en todo el intervalo -b, b:

$$\int_{-b}^{b} f(x)\cos\left(\frac{m\pi x}{b}\right)dx = \int_{-b}^{b}\left(\cos\left(\frac{m\pi x}{b}\right)\right)\left(d_0 + \sum_n d_n \cos\left(\frac{n\pi x}{b}\right)\right)dx$$

$$= \int_{-b}^{b}\left(\cos\left(\frac{m\pi x}{b}\right)\right)d_m \cos\left(\frac{m\pi x}{b}\right)dx = bd_m$$

donde usamos el hecho de que las funciones coseno son ortogonales salvo para $m = n$. Solamente un término de la suma dentro de la integral da una contribución no nula debido a que todas las funciones coseno para las que $m \neq n$ son ortogonales. Concluimos que los valores óptimos para los coeficientes vienen dados por

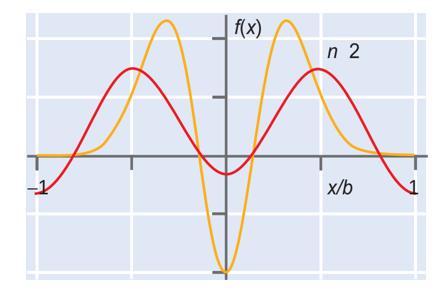
$$d_m = \frac{1}{b}\int_{-b}^{b} f(x)\cos\left(\frac{m\pi x}{b}\right)dx, \quad m \neq 0 \quad \text{y}$$

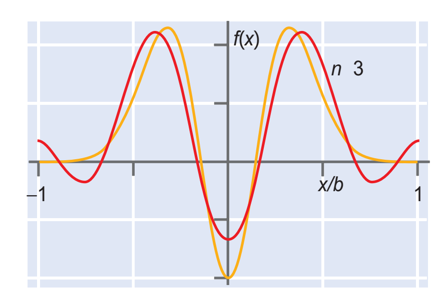
$$d_0 = \frac{1}{2b}\int_{-b}^{b} f(x)\,dx$$

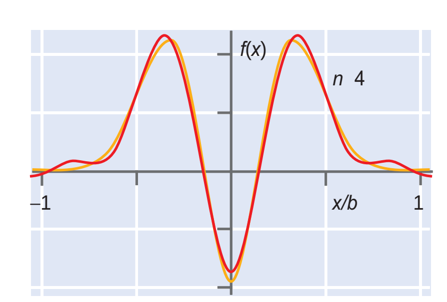
Usando estas ecuaciones para obtener los coeficientes óptimos haremos la aproximación

$$f(x) = d_0 + \sum_{n=1}^{m} d_n \cos\left(\frac{n\pi x}{b}\right)$$

casi exacta si se incluyen suficientes términos en la suma. ¿Cómo de buena es la aproximación si se usan pocos términos? Esto se ilustra en la Figura 13.6, que muestra que la función de prueba dada por la Ecuación (13.33) se puede describir muy bien con sólo seis términos.







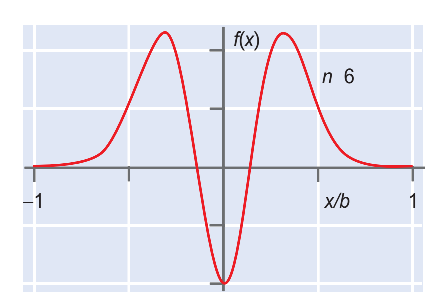


FIGURA 13.6
La función verdadera dada por la Ecuación (13.33) (curva amarilla) se compara con la función aproximada óptima (curva roja) conteniendo n términos para las funciones coseno $n = 2, 3, 4$ y 6, definidas por la Ecuación (13.34).

13.8 Resumen de los nuevos conceptos

En este capítulo hemos introducido varias herramientas clave mecanocuánticas que se usan para resolver la ecuación de Schrödinger. Las ecuaciones de Schrödinger, dependiente e independiente del tiempo, juegan el mismo papel en la resolución de los problemas mecanocuánticos que las leyes de Newton en la Mecánica Clásica. Los operadores, funciones propias y observables, forman el marco en el que se resuelve la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Todos esos conceptos se aplicarán a problemas de interés químico en los siguientes capítulos. Sin embargo, primero introduciremos y discutiremos los cinco postulados de la Mecánica Cuántica en el Capítulo 14.

Vocabulario

completitud
conjugada compleja
degeneración
distribución de Boltzmann
ecuación de ondas no dispersivas clásica
ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo
ecuación de Schrödinger independiente del tiempo
espectro de energía continuo
espectro de energía discreto
estado estacionario
fase
frecuencia
frecuencia angular
frente de ondas
función de ondas
funciones propias
interferencia
interferencia constructiva
interferencia destructiva
longitud de onda
observable
onda esférica
onda estacionaria
onda plana
onda propagándose
operador
ortogonalidad
ortonormalidad
periodo
serie completa
valores propios
vector de ondas

Cuestiones sobre conceptos

C13.1 Discutiendo la difracción de un haz de partículas por una sola rendija, justificamos el enunciado de que no hay límites claros entre el comportamiento como partícula y como onda.

C13.2 ¿Por qué un sistema mecanocuántico con niveles de energía discretos se comporta como si tuviese un espectro de energía continuo si la diferencia de energía entre los niveles de energía ΔE satisface la relación $\Delta E << kT$?

C13.3 ¿Por qué podemos concluir que la función de onda $\psi(x,t) = \psi(x)e^{-i(E/\hbar)t}$ representa una onda estacionaria?

C13.4 ¿Por qué es cierto, para cualquier problema mecanocuántico, que la serie de funciones de onda es mayor que la serie de funciones propias?

C13.5 ¿Es correcto decir que debido a que la longitud de onda de de Broglie de una molécula de H_2 a 300 K es del orden de la dimensión atómica, todas las propiedades del H_2 están cuantizadas?

C13.6 En la Figura 13.6 la concordancia entre las funciones aproximada y exacta se comprobó visualmente. ¿Cómo cuantificaríamos la calidad del ajuste?

C13.7 Si $\psi(x,t) = A\text{sen}(kx - \omega t)$ describe una onda viajando en la dirección x positiva, ¿cómo describiríamos una onda moviéndose en la dirección x negativa?

C13.8 Una onda viajando con una fase arbitraria ϕ se puede escribir como $\psi(x,t) = A\text{sen}(kx - \omega t + \phi)$. ¿Cuáles son las unidades de ϕ? Demuestre que se podría utilizar ϕ para representar un desplazamiento en el origen del tiempo o de la distancia.

C13.9 Una fuente emite ondas esféricas. ¿Para qué fuente la intensidad medida por un detector de tamaño fijo cae más rápidamente con la distancia? ¿Por qué?

C13.10 Distinguir entre los siguientes términos aplicados a una serie de funciones: ortogonal, normalizada y completa.

Problemas

P13.1 Suponga que un sistema tiene un gran número de niveles de energía dados por $\varepsilon = \varepsilon_0 l^2$ donde $\varepsilon_0 = 2.34 \times 10^{-22}$ J, donde l toma los valores enteros 1, 2, 3, . . . Suponga, además, que la degeneración de un nivel viene dado por $g_l = 2l$. Calcule los cocientes n_5/n_1 y n_{10}/n_1 para $T = 100$ K y $T = 650$ K, respectivamente.

P13.2 Considere un sistema de dos niveles con $\varepsilon_1 = 3.10 \times 10^{-21}$ J y $\varepsilon_2 = 6.10 \times 10^{-21}$ J. Si $g_2 = g_1$, ¿qué valor de T hace falta para obtener $n_2/n_1 = 0.150$? ¿Qué valor de T hace falta para obtener $n_2/n_1 = 0.999$?

P13.3 Para representar $\Psi(x,t) = A\text{sen}(kx - \omega t)$ en función de una de las variables x y t, es necesario que la otra variable tenga un valor fijo, x_0 o t_0. Si $\Psi(x_0,0)/\Psi_{\text{máx}} = -0.280$, ¿cuál es el valor constante de x_0 en la parte superior de la Figura 13.3? Si $\Psi(0,t_0)/\psi_{\text{máx}} = -0.309$, ¿cuál es el valor constante de t_0 en la parte inferior de la Figura 13.3? (Pista: la inversa de la función seno tiene dos soluciones en un intervalo de 2π. asegúrese de elegir el correcto.)

P13.4 Una onda viajando en la dirección z se describe mediante una función $\Psi(z,t) = A_1\, x\, \text{sen}(kz - \omega t + \phi_1) + A_2$ y

sen($kz - \omega t + \phi_2$), donde **x** e **y** son vectores unitarios según los ejes x e y, respectivamente. Como la amplitud es prependicular a la dirección de propagación, $\Psi(z,t)$ representa una onda transversal.

a. ¿Qué requerimientos deben satisfacer A_1 y A_2 para una onda plana polarizada en el plano x-z ?

b. ¿Qué requerimientos deben satisfacer A_1 y A_2 para una onda plana polarizada en el plano y-z ?

c.. ¿Qué requerimientos deben satisfacer A_1, A_2 y ϕ_1 y ϕ_2 para una onda plano polarizada en un plano orientado a 45° del plano x-z ?

d. ¿Qué requerimientos deben satisfacer A_1, A_2 y ϕ_1 y ϕ_2 para una onda polarizada circularmente?

P13.5 Demuestre que

$$\frac{a+ib}{c+id} = \frac{ac+bd+i(bc-ad)}{c^2+d^2}$$

P13.6 ¿Genera la superposición $\psi(x,t) = A\,\mathrm{sen}(kx - \omega t) + 2A\,\mathrm{sen}(kx + \omega t)$ una onda estacionaria? Responda usando identidades geométricas para combinar los dos términos.

P13.7 Exprese los siguientes números complejos en la forma $re^{i\theta}$.

a. $2-4i$

b. 6

c. $\dfrac{3+i}{4i}$

d. $\dfrac{8+i}{2-4i}$

P13.8 Exprese los siguientes números complejos en la forma $a + ib$.

a. $2e^{i\pi/2}$

b. $2\sqrt{5}\,e^{-i\pi/2}$

c. $e^{i\pi}$

d. $\dfrac{3\sqrt{2}}{5+\sqrt{3}}e^{i\pi/4}$

P13.9 Usando la respresentación exponencial de las funciones seno y coseno , $\cos\theta = \frac{1}{2}(e^{i\theta} + e^{-i\theta})$ y $\mathrm{sen}\,\theta = \frac{1}{2i}(e^{i\theta} - e^{-i\theta})$, demuestre que

a. $\cos^2\theta + \mathrm{sen}^2\theta = 1$

b. $d(\cos\theta)/d\theta = -\mathrm{sen}\,\theta$

c. $\mathrm{sen}\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right) = \cos\theta$

P13.10 Determine en cada uno de los siguientes casos si la función de la primera columna es una función propia del operador de la segunda columna. Si es así, ¿cuál es el valor propio?

a. $\mathrm{sen}\,\theta\cos\phi$ $\quad \partial/\partial\phi$

b. $e^{(-x^2/2)}$ $\quad (1/x)d/dx$

c. $\mathrm{sen}\,\theta$ $\quad (\mathrm{sen}\,\theta/\cos\theta)\,d/d\theta$

P13.11 Determine en cada uno de los siguientes casos si la función de la primera columna es una función propia del operador de la segunda columna. Si es así, ¿cuál es el valor propio?

a. x^3 $\quad d^3/dx^3$

b. xy $\quad x(\partial/\partial x) + y(\partial/\partial y)$

c. $\mathrm{sen}\,\theta\cos\phi$ $\quad \partial^2/\partial\theta^2$

P13.12 Determine en cada uno de los siguientes casos si la función de la primera columna es una función propia del operador de la segunda columna. Si es así, ¿cuál es el valor propio?

a. $3\cos^2\theta - 1$ $\quad \dfrac{1}{\mathrm{sen}\,\theta}\dfrac{d}{d\theta}\left(\mathrm{sen}\,\theta\dfrac{d}{d\theta}\right)$

b. $e^{-(x^2/2)}$ $\quad \dfrac{d^2}{dx^2} - x^2$

c. $e^{-4i\phi}$ $\quad \dfrac{d^2}{d\phi^2}$

P13.13 Determine en cada uno de los siguientes casos si la función de la primera columna es una función propia del operador de la segunda columna. Si es así,¿cual es el valor propio?

a. $e^{-i(3x+2y)}$ $\quad \dfrac{\partial^2}{\partial x^2}$

b. $\sqrt{x^2+y^2}$ $\quad (1/x)(x^2+y^2)\dfrac{\partial}{\partial x}$

c. $\mathrm{sen}\,\theta\cos\theta$ $\quad \mathrm{sen}\,\theta\dfrac{d}{d\theta}\left(\mathrm{sen}\,\theta\dfrac{d}{d\theta}\right) + 6\,\mathrm{sen}^2\theta$

P13.14 ¿Cuál de las siguientes funciones propias son funciones propias del operador d/dx? Si son funciones propias, ¿cuál es el valor propio?

a. $ae^{-3x} + be^{-3ix}$

b. $\mathrm{sen}^2 x$

c. e^{-ix}

d. $\cos ax$

e. e^{-ix^2}

P13.15 Cuál de las siguientes funciones de onda son propias del operador d^2/dx^2? Si son funciones propias, ¿cual es el valor propio?

a. $ae^{-3x} + be^{-3ix}$

b. $\mathrm{sen}^2 x$

c. e^{-ix}

d. $\cos ax$

e. e^{-ix^2}

P13.16 Si dos operadores actúan sobre una función de onda como se indica por $\hat{A}\hat{B}$f(x), es importante llevar a cabo las operaciones sucesivamente empezando por la operación más cerca de la función. Matemáticamente, $\hat{A}\hat{B}f(x) = \hat{A}(\hat{B}f(x))$ y $\hat{A}^2 f(x) = \hat{A}(\hat{A}f(x))$. Evalúe las siguientes operaciones sucesivas $\hat{A}\hat{B}f(x)$. Los operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$ se dan en la primera y segunda columnas y $f(x)$ se da en la tercera columna.

a. $\dfrac{d}{dx}$ $\quad \dfrac{d}{dx}$ $\quad x^2 + e^{ax^2}$

b. $\dfrac{\partial^2}{\partial y^2}$ $\quad \dfrac{\partial}{\partial x}$ $\quad (\cos 3y)\mathrm{sen}^2$

c. $\dfrac{\partial}{\partial\theta}$ $\quad \dfrac{\partial^2}{\partial\phi^2}$ $\quad \dfrac{\cos\phi}{\mathrm{sen}\,\theta}$

P13.17 Si dos operadores actúan sobre una función de onda como se indica por $\hat{A}\hat{B}f(x)$, es importante llevar a cabo las operaciones sucesivas comenzando por la más cercana a la función. Matemáticamente, $\hat{A}\hat{B}f(x) = \hat{A}(\hat{B}f(x))$ y $\hat{A}^2 f(x) = \hat{A}(\hat{A}f(x))$. Evalúe las siguientes operaciones sucesivas $\hat{A}\hat{B}f(x)$. Los operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$ se dan en las dos primeras columnas y $f(x)$ se da en la tercera columna.

a. $\frac{d}{dx}$ $\qquad x \qquad x e^{-ax^2}$

b. $x \qquad \frac{d}{dx} \qquad x e^{-ax^2}$

c. $y\frac{\partial}{\partial x} \qquad x\frac{\partial}{\partial y} \qquad e^{-a(x^2+y^2)}$

Nótese que las respuestas de las partes (a) y (b) no son idénticas. Como veremos en el Capítulo 18, el hecho de que cambiar el orden de aplicación de los operadores x y d/dx al cambiar el resultado de la operación $\hat{A}\hat{B}\,f(x)$ es la base del principio de incertidumbre de Heisenberg.

P13.18 Obtenga el resultado de operar con $d^2/dx^2 - 4x^2$ sobre la función e^{-ax^2}. ¿Cuál debe ser el valor de a que hace que está función una función propia del operador?

P13.19 ¿Cuál es el resultado de operar $(1/r^2)(d/dr)r^2(d/dr + 2/r)$ sobre la función Ae^{-br}. ¿Cuáles deben ser los valores de A y b que hacen que esta función sea función propia del operador?

P13.20 ¿Cuál es el resultado de operar con $d^2/dx^2 + d^2/dy^2 + d^2/dz^2$ sobre la función $x^2 + y^2 + z^2$. ¿Es esta función una función propia del operador?

P13.21 Demuestre que las funciones $\phi_n(\theta) = e^{in\theta}$, $0 \le \theta \le 2\pi$, son ortogonales si n y m son enteros. Para hacerlo necesitamos demostrar que la integral $\int_0^{2\pi} \phi_m^*(\theta)\phi_n(\theta)d\theta = 0$ donde $m \ne n$ si n y m son enteros.

P13.22 Demuestre llevando a cabo la integración que $\text{sen}(m\pi x/a)$ y $\cos(m\pi x/a)$, donde m es un entero, son ortogonales en el intervalo $0 \le x \le a$. ¿Obtendríamos el mismo resultado si usamos el intervalo $0 \le x \le 3a/4$? Explicar el resultado.

P13.23 Normalize las funciones $\phi_n(\theta) = e^{in\theta}$, $0 \le \theta \le 2\pi$. Para hacerlo, necesitamos multiplicar las funciones por la denominada constante de normalización N de forma que la integral

$$N N^* \int_0^{2\pi} \phi_m^*(\theta)\phi_n(\theta)d\theta = 1 \text{ donde } m = n.$$

P13.24 Al normalizar las funciones de onda, la integración está extendida a todo el espacio en el que están definidas las funciones. Los siguientes ejemplos permiten practicar la integración bi y tridimensional.

a. Normalize la función de onda $\sin(n\pi x/a)\sin(m\pi y/a)$ en el rango $0 \le x \le a$, $0 \le y \le b$. El elemento de área en coordenadas cartesianas bidimensionales es $dx\,dy$; n y m son enteros y a y b son constantes.

b. Normalizar la función de onda $e^{-(r/a)}\cos\theta\,\text{sen}\phi$ en el intervalo $0 \le r < \infty$, $0 \le \theta \le \pi$, $0 \le \phi \le 2\pi$. El elemento de volumen en coordenadas esféricas tridimensionales es $r^2\,\text{sen}\,\theta\,dr\,d\theta\,d\phi$.

P13.25 Demuestre que los siguientes pares de funciones de onda son ortogonales en el rango indicado.

a. $e^{(-1/2)\alpha x^2}$ y $(2\alpha x^2 - 1)e^{(-1/2)\alpha x^2}$, $-\infty \le x < \infty$ donde a es una constante que es mayor que cero

b. $(2 - r/a_0)\,e^{-r/2a_0}$ y $(r/a_0)e^{-r/2a_0}\cos\upsilon$ en el intervalo $0 \le r < \infty$, $0 \le \theta \le \pi$, $0 \le \phi \le 2\pi$.

P13.26 Como $\int_0^d \cos(n\pi x/d)\cos(m\pi x/d)dx = 0$, $m \ne n$, las funciones $\cos(n\pi x/d)$ donde $n = 1, 2, 3, .$ forman una serie ortogonal. ¿Por qué constantes se deben multiplicar estas funciones para formar una serie ortonormal?

P13.27 Use un desarrollo en serie de Fourier para expresar la función $f(x) = x$, $-b \le x \le b$, en la forma

$$f(x) = d_0 + \sum_{n=1}^{m} c_n\,\text{sen}\left(\frac{n\pi x}{b}\right) + d_n\cos\left(\frac{n\pi x}{b}\right)$$

Obtenga d_0 y los cinco primeros coeficientes c_n y d_n.

P13.28 Efectuar las transformaciones de coordenadas:

a. Exprese el punto $x = 3$, $y = 2$ y $z = 1$ en coordenadas esféricas.

b. Exprese el punto $r = 5$, $\theta = \frac{\pi}{4}$, y $\phi = \frac{3\pi}{4}$ en coordenadas cartesianas.

P13.29 Los operadores también se pueden expresar como matrices y las funciones de onda como vectores columna. El operador matriz

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \delta & \varepsilon \end{pmatrix}$$

actúa sobre la función de onda $\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$ de acuerdo con la regla

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \delta & \varepsilon \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha a + \beta b \\ \delta a + \varepsilon b \end{pmatrix}$$

En otras palabras, el operador matriz 2 × 2 actúa sobre la función de onda columna de dos elementos para generar otra función de onda columna de dos elementos. Si la función de onda generada por la operación es la función de onda original multiplicada por una constante, la función de onda es una función propia del operador. ¿Cuál es el efecto del operador

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

sobre los vectores columna (1, 0), (0, 1), (1, 1), y (21, 1)? ¿Son esas funciones, funciones propias del operador? Véase el Suplemento de matemáticas para una discusión sobre matrices.

P13.30 Sean (1, 0) y (0, 1) representantes de los vectores unitarios según las direcciones x e y, respectivamente. El operador

$$\begin{pmatrix} \cos\theta & -\text{sen}\,\theta \\ \text{sen}\,\theta & \cos\theta \end{pmatrix}$$

efectúa una rotación en el plano x-y. Demuestre que la longitud de un vector arbitrario

$$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = a\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + b\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

que está definida como $\sqrt{a^2 + b^2}$, queda inalterada en esta rotación. Véase el suplemento de Matemáticas para una discusión sobre matrices.

Simulaciones, animaciones y problemas basados en laWeb.

W13.1 El movimiento de ondas transversales, longitudinales y viajando sobre superficies se analiza variando la frecuencia y la amplitud.

W13.2 Se combinan dos ondas de las misma frecuencia viajando en sentidos opuestos. La amplitud relativa se cambia con deslizadores y se varía la fase de las ondas. Se investiga el efecto de estos cambios sobre la superposición de ondas.

W13.3 Se combinan dos ondas, ambas estacionarias. Se investiga el efecto de variar la longitud de onda, el periodo y la fase de las ondas, sobre la onda resultante, usando deslizadores.

W13.4 Se aproximan varias funciones mediante series de Fourier en las cuales se varía el número de términos seno y coseno. Se estima el grado en el que la función aproximada difiere de la función exacta.

CAPÍTULO 14

Los postulados de la Mecánica Cuántica

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

La Mecánica Cuántica se puede formular mediante de seis postulados. Estos postulados proporcionan un marco conveniente para resumir los conceptos básicos de la Mecánica Cuántica. Los postulados mecanocuánticos han sido ampliamente comprobadas desde que fueron propuestos en 1930. No se ha encontrado ningún caso en el que prediguen un resultado que entre en conflicto con el resultado de un experimento.

Los capítulos anteriores se han centrado en la Mecánica Clásica de partículas y en la descripción matemática de las ondas. Hemos discutido dualidad onda-partícula y las condiciones bajo las cuales el carácter ondulatorio de las partículas (que siempre está presente) se hace evidente. Hemos analizado brevemente las funciones de onda mecanocuánticas y los operadores mecanocuánticos y mostrado que los valores de los **observables** se obtienen operando sobre la función de onda con el operador adecuado. Las reglas sobre cómo se obtiene la información a partir de las funciones de onda se pueden resumir en unos pocos postulados. El test de cualquier conjunto de **postulados** es su capacidad de explicar el mundo que nos rodea.

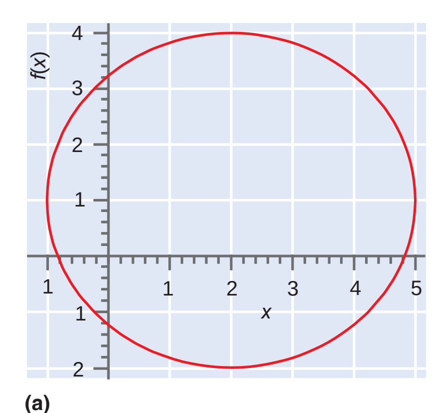
En este capítulo, se establecen y explican cinco postulados. En los siguientes capítulos, aplicamos esos postulados a sistemas modelo y comparamos los resultados con los obtenidos usando la Mecánica Clásica. En el Capítulo 21, introducimos un sexto postulado. ■

14.1 El significado físico asociado a la función de onda

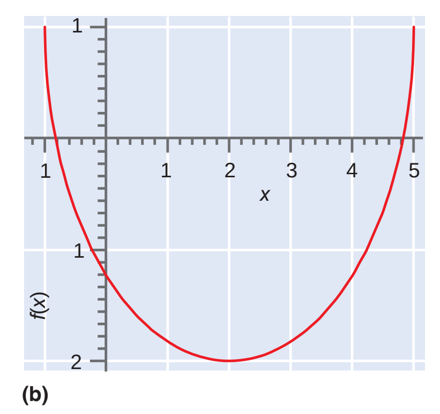
POSTULADO 1: El estado de un sistema mecanocuántico está completamente especificado por una función de onda $\Psi(x,t)$. La probabilidad de que una partícula se encuentre al tiempo t_0 en un intervalo espacial de anchura dx centrada en x_0 está dada por $\Psi^*(x_0,t_0)\Psi(x_0,t_0)dx$.

Para una onda de sonido, **la función de onda** $\Psi(x,t)$ está asociada con la presión en el tiempo t y posición x. Para la onda de agua, $\Psi(x,t)$ es la altura de la onda. ¿Qué significado tiene $\Psi(x,t)$ como solución de la Ecuación de Schrödinger? Para una partícula (que también tiene un carácter de onda), la probabilidad $P(x_0,t_0)$ de encontrarla en la posición x_0 al tiempo t_0 en un intervalo dx es

$$P(x_0,t_0) = \Psi^*(x_0,t_0)\Psi(x_0,t_0)dx = \left|\Psi\left(x_0,t_0\right)\right|^2 dx \tag{14.1}$$



(a)



(b)

FIGURA 14.1
(a) Una función de x con doble valor de y (b) una función de x con valor único.

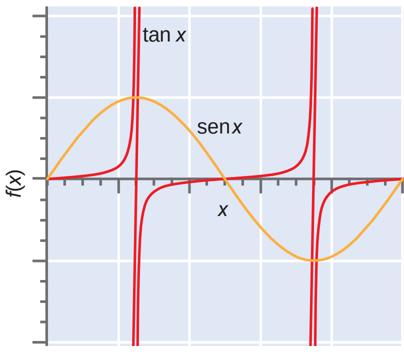


FIGURA 14.2
Ejemplos de funciones continuas y discontinuas.

Al contrario que en Mecánica Clásica del movimiento de las ondas, la amplitud de la onda $\Psi(x,t)$ por sí misma no tiene significado físico en Mecánica Cuántica. Debido a que la probabilidad está relacionada con el cuadrado de la magnitud de $\Psi(x,t)$, dada por $\Psi^*(x,t)\Psi(x,t)$, la función de onda puede ser compleja o negativa y aun así está asociada a una probabilidad que cae entre cero y uno. La amplitud de la onda $\Psi(x,t)$ se puede multiplicar por -1, o su fase se puede cambiar multiplicándola por un número complejo de magnitud uno tal como $e^{i\theta}$, sin que cambie $\Psi^*(x,t)\Psi(x,t)$. Por tanto, todas las funciones de onda con un ángulo de fase diferente, θ, son indistinguibles y generan los mismos observables. La función de onda es una descripción completa del sistema de la que se puede obtener cualquier propiedad medible (observable) a partir de la función de onda, aplicando el operador apropiado. Más tarde discutimos cómo obtener los valores para las propiedades.

Esta asociación de la función de onda con la probabilidad tiene una consecuencia importante, llamada **normalización**. La probabilidad de que la partícula se encuentre en un intervalo de anchura dx centrado en la posición x debe situarse entre cero y uno. La suma de las probabilidades en todo el intervalo accesible a la partícula es uno, debido a que la partícula está en algún lugar de este intervalo. Consideremos una partícula que está confinada en un espacio unidimensional de extensión infinita. Esto da lugar a la siguiente condición de normalización:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t)\Psi(x,t)dx = 1 \tag{14.2}$$

Esta definición no tiene, obviamente, significado si la integral no existe. Por tanto, $\Psi(x,t)$ debe satisfacer ciertas condiciones matemáticas para asegurar que representa un estado físicamente posible. Esas condiciones son las siguientes:

- La función de onda debe ser una **función con valores únicos** para las coordenadas espaciales. Si no fuese así, una partícula tendría más de una probabilidad de encontrarse en el mismo intervalo. Por ejemplo, para la elipse descrita en la Figura 14.1a, $f(x)$ es una función de x con dos valores. Si sólo se considera la parte de la elipse para la que $f(x) < 1$, como se ve en la Figura 14.1b $f(x)$ es una función de valor único para x.
- La primera derivada de la función de onda debe ser continua de forma que la segunda derivada exista y se comporte bien. Si no fuese así, no podría satisfacer la ecuación de Schrödinger. Como se muestra en la Figura 14.2, sen x es una **función continua** de x, pero tan x tiene discontinuidades en los valores de x para los que la función se hace infinita.
- La función de onda no puede tener una amplitud infinita en un intervalo finito. Si fuere así, la función de onda no estaría normalizada. Por ejemplo, la función $\Psi(x,t) = e^{-i(E/\hbar)t} \tan \frac{2\pi x}{a}$, $0 \le x \le a$ no puede estar normalizada.

14.2 Cada observable tiene un operador correspondiente

POSTULADO 2: Para cada propiedad medible del sistema en Mecánica Clásica tal como la posición, momento y energía existe un operador correspondiente en Mecánica Cuántica. El experimento que se hace en el laboratorio para medir el valor del observable, se simula en la teoría operando sobre la función de onda del sistema con el correspondiente operador.

Todos los **operadores** mecanocuánticos pertenecen a una clase matemática llamada **operadores hermíticos** que tienen valores propios reales. Los observables más importantes en Mecánica Clásica, los operadores mecanocuánticos correspondientes y los símbolos de esos operadores se incluyen en la Tabla 14.1. Para simplificar la notación, sólo se considera una coordenada espacial, salvo para el momento angular. Las derivadas parciales se han man-

TABLA 14.1
Observables y sus operadores mecanocuánticos

Observable	Operador	Símbolo del operador
Momento	$-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$	$\hat{p}_x$
Energía cinética	$-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}$	$\hat{E}_{cinética} = \dfrac{1}{2m}(\hat{p}_x)\hat{p}_x$
Posición	x	$\hat{x}$
Energía potencial	$V(x)$	$\hat{E}_{potencial}$
Energía total	$-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}+V(x)$	$\hat{H}$
Momento angular	$-i\hbar\left(y\dfrac{\partial}{\partial z}\right)-z\dfrac{\partial}{\partial y}$	$\hat{l}_x$
	$-i\hbar\left(z\dfrac{\partial}{\partial x}-x\dfrac{\partial}{\partial z}\right)$	$\hat{l}_y$
	$-i\hbar\left(x\dfrac{\partial}{\partial y}-y\dfrac{\partial}{\partial x}\right)$	$\hat{l}_z$

tenido debido a que la función de onda depende de ambas, posición y tiempo. El operador energía total se llama Hamiltoniano por razones históricas y se denota por el símbolo $\hat{H}$. Para los operadores de posición y energía potencial, la operación es "multiplicar por la izquierda por... ". Los operadores actúan sobre una función de onda desde la izquierda y el orden de la operación es importante. Por ejemplo, $\hat{p}_x\hat{x}$ opera sobre la función de onda $\operatorname{sen} x$ dando $-i\hbar(\operatorname{sen} x + x\cos x)$, mientras que $\hat{x}\,\hat{p}_x$ opera sobre la misma función de onda da $-i\hbar\, x\cos x$. Como se discutirá en el Capítulo 17, los operadores para los que el orden no es importante, tienen un papel particular en la Mecánica Cuántica.

14.3 El resultado de una medida individual

POSTULADO 3: En cualquier medida única del observable que corresponde al operador $\hat{A}$, los únicos valores que se obtienen, son los valores propios del operador.

Este postulado establece, por ejemplo, que si se mide la energía del átomo de hidrógeno, los únicos valores obtenidos son las energías que son los valores propios de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi_n(x,t) = E_n\Psi_n(x,t) \tag{14.3}$$

Esto tiene sentido porque los niveles de energía del átomo de hidrógeno son discretos y, por tanto, sólo están permitidas estas energías. Lo que da motivo que pensar es que la función de onda no necesita ser una función propia de $\hat{H}$ para que el postulado sea correcto. No necesitan ser una función propia de $\hat{H}$ porque las funciones propias son un subconjunto de un número infinito de funciones que satisfacen todos los requerimientos para ser una función de onda aceptable.

14.4 El valor esperado

POSTULADO 4: Si el sistema está en un estado descrito por la función de onda $\Psi(x,t)$, y se mide el valor del observable a una vez en cada uno de los sistemas preparados idénticamente, el valor medio (también llamado valor esperado) de todas esas medidas, viene dado por

$$\langle a \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t)\hat{A}\Psi(x,t)\,dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t)\Psi(x,t)\,dx} \tag{14.4}$$

Para el caso especial en el que $\Psi(x,t)$ está normalizada, el denominador en esta expresión tiene el valor uno. Las funciones de onda están habitualmente normalizadas y en las Ecuaciones (14.5) a (14.8), se asume que es así. Este postulado requiere alguna explicación. Como sabemos, hay dos posibilidades para $\Psi(x,t)$: es o no es una función propia del operador $\hat{A}$. Estos dos casos necesitan examinarse por separado.

En el primer caso, $\Psi(x,t)$ es una función propia normalizada de $\hat{A}$, por ejemplo, $\phi_j(x,t)$. Como $\hat{A}\phi_j(x,t) = a_j\phi_j(x,t)$, tenemos

$$\langle a \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_j^*(x,t)\,\hat{A}\phi_j(x,t)dx = a_j \int_{-\infty}^{\infty} \phi_j^*(x,t)\phi_j(x,t)dx \\ = a_j \tag{14.5}$$

Si $\Psi(x,t)$ es $\phi_j(x,t)$, todas las medidas darán el mismo resultado, a saber, a_j.

Ahora consideremos el segundo caso, en el que $\Psi(x,t)$ no es una función propia del operador $\hat{A}$. Como las funciones propias de $\hat{A}$ forman un conjunto completo, $\Psi(x,t)$ se pueden desarrollar en términos de esas funciones propias:

$$\Psi(x,t) = \sum b_n\phi_n(x,t) \tag{14.6}$$

Puesto que $\Psi(x,t)$ está normalizada, $\sum_m b_m^* b_m = \sum_m |b_m|^2 = 1$. La expresión para $\Psi(x,t)$ dada por la Ecuación (14.6) se puede insertar la Ecuación (14.4), dando

$$\begin{aligned} \langle a \rangle &= \int \Psi^*(x,t)\,\hat{A}\Psi(x,t)dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left[\sum_{m=1}^{\infty} b_m^*\phi_m^*(x,t)\right]\left[\sum_{n=1}^{\infty} a_n b_n \phi_n(x,t)\right]dx \\ &= \sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty} b_m^* b_n a_n \int_{-\infty}^{\infty} \phi_m^*(x,t)\,\phi_n(x,t)dx \end{aligned} \tag{14.7}$$

Esta complicada expresión se puede simplificar bastante. Hasta ahora, hemos usado la propiedad de que las funciones propias de un operador mecanocuántico son ortogonales. Debido a que las funciones propias de $\hat{A}$ forman una serie completa, los únicos términos de esta doble suma para los que la integral no es cero, son los términos para los cuales $m = n$. La integral tiene el valor uno para esos términos, debido a que las funciones propias de $\hat{A}$ están normalizadas. Por tanto,

$$\langle a \rangle = \sum_{m=1}^{\infty} a_m b_m^* b_m = \sum_{m=1}^{\infty} |b_m|^2 a_m \tag{14.8}$$

¿Qué son los b_m? Son los **coeficientes del desarrollo** de la función de onda en la serie completa de funciones propias del operador $\hat{A}$. Son una medida de la extensión en la que la función de onda "se parece" a la m-ésima función propia del operador $\hat{A}$. Para ilustrar este punto, consideremos el caso en el que $\Psi(x,t) = \Psi_n(x,t)$. En este caso, todos los b_m excepto el valor uno correspondiente a $m = n$ son cero y $\langle a \rangle = a_n$. Así si $\Psi(x,t)$ es una de las funciones propias de $\hat{A}$, solo uno de los b_m es no nulo y el valor medio es, justamente, el valor propio correspondiente a esaa función propia. Si tres de los b_m son no nulos, $\langle a \rangle$ estará determinado por los valores propios correspondientes a esas tres funciones propias. Sin embargo, $\langle a \rangle$ no es simplemente una media de esos tres valores propios; en lugar de ello, es una **media ponderada**. El factor que pondera $|b_m|^2$ está directamente relacionado con la contribución de cada función propia a la función de onda $\Psi(x,t)$.

El cuarto postulado establece lo que vamos a obtener en un gran número de medidas, cada una de ellas efectuada una sola vez en un gran número de sistemas preparados idénticamente. ¿Qué vamos a obtener en cada una de esas medidas individuales? El tercer postulado dice que el único resultado posible de una sola medida es uno de los valores propios a_n. Sin embargo, no nos dice cuál de los a_n obtendremos. La respuesta es que no hay forma de saber el resultado de una **medida individual** y que los resultados de los sistemas preparados idénticamente no son los mismos. Esto es una clara ruptura de la predicibilidad ligada a la Mecánica Clásica.

Consideremos un ejemplo hipotético. Supongamos que un solo átomo de hidrógeno pudiese estar aislado en una caja y su función de onda electrónica preparada de tal forma que sea una superposición del estado fundamental, en el que el electrón está en un orbital 1s y los estados excitados, en los que el electrón está en los orbitales $2s$, $2p_x$ y $3s$. Supongamos que la función de onda para este **estado superposición** es

$$\Psi_{electrónica} = b_1\Psi_{1s} + b_2\Psi_{2s} + b_3\Psi_{2p_x} + b_4\Psi_{3s} \tag{14.9}$$

Un ejemplo de un estado superposición es la partícula en un experimento de doble rendija pasando a través de las dos rendijas simultáneamente. Ahora preparamos un gran número de esos sistemas, cada uno de los cuales tiene la misma función de onda y llevamos a cabo una medida de la energía total del átomo. Los resultados que obtendríamos se ilustran en la Figura 14.3. Incluso aunque los sistemas sean idénticos, no se obtiene el mismo valor de la energía del átomo en cada medida.

Más generalmente, el valor particular observado en una medida podría ser cualquiera de los valores propios a_n para los que el correspondiente b_n es no nulo. Este es un **resultado probabilístico**, similar a preguntar qué posibilidad hay de obtener un seis en una tirada de dado. En este caso más familiar, no hay forma de predecir el resultado de una sola tirada. Sin embargo, si el dado se lanza un gran número de veces, el seis aparecerá un sexto de las veces. El caso equivalente al del dado para nuestra función de onda es que todos los coeficientes b_m son iguales. En el caso particular bajo consideración, tenemos solamente cuatro coeficientes no nulos, por tanto, solamente

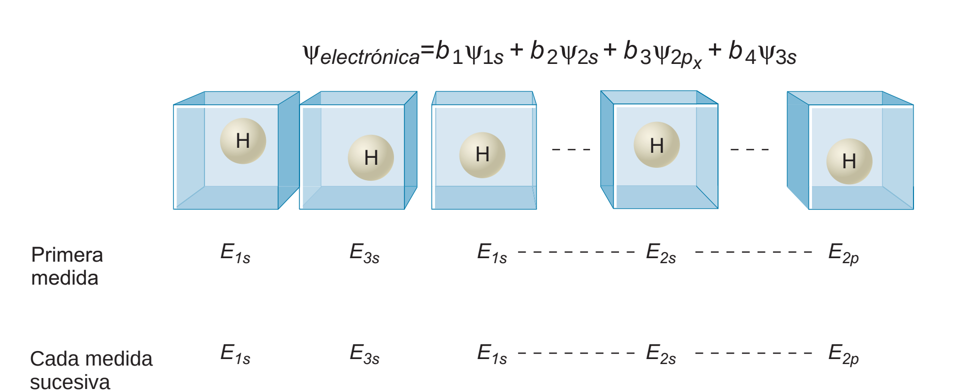


FIGURA 14.3
Un gran número de sistemas preparados idénticamente consistente en un único átomo de hidrógeno en una caja tridimensional. El átomo se describe por el estado superposición $\Psi_{electrónica} = b_1\Psi_{1s} + b_2\Psi_{2s} + b_3\Psi_{2p_x} + b_4\Psi_{3s}$. Consideramos un experimento hipotético que mide la energía total durante un tiempo lo suficientemente corto como para que se puedan despreciar las transiciones al estado fundamental. El resultado de la primera medida de cada sistema es probabilística, mientras que las sucesivas medidas son deterministas.

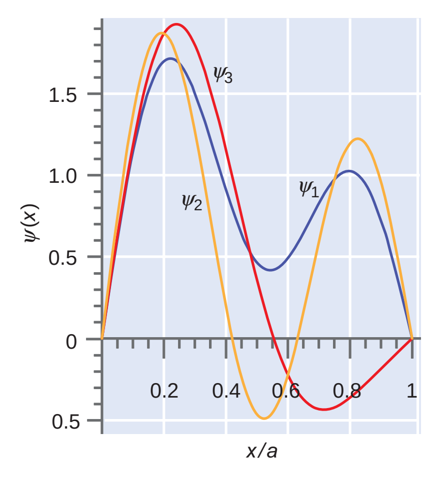


FIGURA 14.4
Las tres funciones de onda normalizadas $\psi_1(x)$, $\psi_2(x)$ y $\psi_3(x)$ (curvas azul, amarilla, y roja, respectivamente) se definen en el intervalo $0 \le x \le a$. La amplitud de las funciones de onda es cero en ambos extremos del intervalo.

mediremos uno de los valores E_{1s}, E_{2s}, E_{2p}, o E_{3s} en una medida individual, pero no tenemos forma de saber cuál de esos valores obtendremos. La certidumbre que es familiar en la Mecánica Clásica —que los sistemas preparados idénticamente dan todos el mismo resultado en una medida— es reemplazada en Mecánica Cuántica por el resultado probabilístico descrito.

Se puede decir más sobre el resultado de un gran número de medidas que sobre el de una sola medida. Consideremos el resultado más general que establece la Ecuación (14.8): el número medio de un gran número de medidas viene dado por una suma que contiene los posibles valores propios del operador ponderados por $|b_m|^2$, el cuadrado del coeficiente de desarollo. Cuánto mayor sea la contribución de una función propia $\phi_m(x,t)$ de $\hat{A}$ a $\Psi(x,t)$ (mayor $|b_m|^2$), más probable es que el resultado de una medida individual sea a_m influya en el valor promedio $\langle a \rangle$. No hay modo de predecir cuál de los a_m obtendremos en una medida individual. Sin embargo, si se repite este mismo experimento muchas veces en sistemas idénticos, el **valor medio** se puede predecir con precisión muy elevada. Es importante comprobar que no hay defectos en la preparación de los sistemas "idénticos". Estos sistemas son idénticos en todos los sentidos y no hay razón para creer que se nos haya olvidado algo que provoque este resultado probabilístico. En el siguiente capítulo presentaremos problemas que ilustran estos conceptos.

Para ilustrar la discusión precedente, consideremos las tres superposiciones normalizadas de las funciones de onda mostradas en la Figura 14.4. Están construidas con las funciones propias normalizadas $\phi_1(x)$, $\phi_2(x)$ y $\phi_3(x)$ del operador $\hat{A}$ con valores propios a_1, $4a_1$, y $9a_1$, respectivamente. Las funciones de onda de superposición son las siguientes combinaciones de $\phi_1(x)$, $\phi_2(x)$ y $\phi_3(x)$:

$$\psi_1(x) = \frac{\sqrt{11}}{4}\phi_1(x) + \frac{1}{4}\phi_2(x) + \frac{1}{2}\phi_3(x) \quad (14.10)$$

$$\psi_2(x) = \frac{1}{2}\phi_1(x) + \frac{1}{4}\phi_2(x) + \frac{\sqrt{11}}{4}\phi_3(x)$$

$$\psi_3(x) = \frac{1}{2}\phi_1(x) + \frac{\sqrt{11}}{4}\phi_2(x) + \frac{1}{4}\phi_3(x)$$

Una medida individual del observable *a*, da sólo uno de los valores a_1, $4a_1$ y $9a_1$ independientemente de la función que describa al sistema. Sin embargo, la probabilidad de observar estos valores depende de la función de onda del sistema. Por ejemplo, la probabilidad de observar el valor $9a_1$ viene dada por el cuadrado de la magnitud del coeficiente de $\phi_3(x)$ y es $1/4$, $11/16$ y $1/16$, respectivamente, dependiendo de si el estado está descrito por $\psi_1(x)$, $\psi_2(x)$ o $\psi_3(x)$.

Podemos haber notado de que el postulado especifica que la medida se llevó a cabo solamente una vez entre un gran número de sistemas preparados idénticos. ¿Qué hay detrás a este requisito? Acabámos de aprender que la primera medida nos dará uno de los valores propios del operador correspondiente al observable que se está midiendo. También hemos aprendido que no hay forma de predecir el resultado de una sola medida. ¿Qué esperaríamos realizaremos una segunda medida del mismo observable en el mismo sistema? La respuesta establecida experimentalmente a esta cuestión se ilustra en la Figura 14.3. En medidas sucesivas del mismo sistema, obtendremos exactamente el mismo resultado que en el primer experimento. Si llevamos a cabo más medidas, todos los resultados serán el mismo. El resultado probabilístico solamente se obtiene en la primera medida; después de ella, el resultado es determinístico.

¿Cómo se puede comprender esta transición del resultado probabilístico al **resultado determinístico**? Nótese que el segundo y los resultados sucesivos son exactamente los que se esperarían si el sistema estuviera en un estado propio del operador para el cual el coeficiente b_m es no nulo, a saber, Ψ_{1s} o Ψ_{2s} o Ψ_{2p_x} o Ψ_{3s}, y no en el estado de superposición original $\Psi_{electrónica} = b_1\Psi_{1s} + b_2\Psi_{2s} + b_3\Psi_{2p_x} + b_4\Psi_{3s}$. De hecho, esta es la clave para comprender este resultado de confuso comportamiento. ¡El acto de llevar

a cabo una medida mecanocuántica parece que convierte la función de onda de un sistema en la función propia del operador correspondiente a la cantidad medida! Estamos acostumbrados a pensar que nuestro papel al realizar una medida en Mecánica Clásica es pasivo. Simplemente reparamos que el sistema está haciendo algo sin que éste perciba nuestra presencia. El proceso de medida en Mecánica Cuántica es radicalmente diferente. De hecho, la interpretación estándar de la Mecánica Cuántica atribuida a la escuela de Niels Bohr le da al proceso de medida un papel central en el resultado del experimento. Esto ha contrariado a muchos científicos, muy notablemente a Albert Einstein, quién aplicando este razonamiento al mundo macroscópico, le hizo notar a un colega "¿Piensa realmente que la Luna no está ahí cuando no la miramos?" Sin embargo por extraño que parecierar, nadie ha ideado un experimento que demuestre que la visión del proceso de medida en Mecánica Cuántica establecida en este postulado sea incorrecta.

Supongamos ahora que la superposición de los estados que describe el sistema no se conoce. Generalmente este es el caso en un sistema real. ¿Podemos determinar la función de onda a partir de medidas como las mostradas en la Figura 14.3? Midiendo la frecuencia con la que se obteiene un valor propio particular, se pueden determinar los diferentes $|b_m|^2$. Sin embargo, esto sólo permite determinar b_m con un factor multiplicativo $e^{i\theta}$ en el que $0<\theta<2\pi$. Desafortunadamente, esto no proporciona suficiente información para reconstruir la función de onda a partir de medidas experimentales. Este es un resultado general; la función de estado superposición no se puede determinar mediante ningún medio experimental.

14.5 La evolución en el tiempo de un sistema mecanocuántico

POSTULADO 5: La evolución con el tiempo de un sistema mecanocuántico está gobernada por la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi(x,t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t} \tag{14.11}$$

En este caso, el operador energía total viene dado por $\hat{H} = (-\hbar^2/2m)(\partial^2/\partial x^2) + V(x,t)$. Parece que ahora estamos en un territorio más familiar en el que la ecuación tiene una solución única para una serie de condiciones iniciales. Llamaremos a este comportamiento determinista (como la segunda ley de Newton) en contraste con la naturaleza probabilista del Postulado 4. Los postulados cuarto y quinto no son contradictorios entre sí. Si se lleva a cabo una medida al tiempo t_0, se aplica el Postulado 4. Si preguntamos por el estado en el que se encontrará el sistema al tiempo $t_1 > t_0$, sin llevar a cabo la medida en este intervalo de tiempo, se aplica el Postulado 5. Si a un tiempo t_1, medimos de nuevo, se aplica el Postulado 4.

Nótese que para las funciones de onda que son soluciones de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, tenemos que $\Psi(x,t) = \psi(x)e^{-i(E/\hbar)t}$. En este caso, al resolver la ecuación de autovalores para cualquier operador $\hat{A}$ que no es función del tiempo, podemos escribir

$$\hat{A}(x)\Psi_n(x,t) = a_n\Psi_n(x,t) \tag{14.12}$$

$$\hat{A}(x)\psi(x)e^{-i(E/\hbar)t} = e^{-i(E/\hbar)t}\hat{A}(x)\psi(x) = e^{-i(E/\hbar)t}a_n\psi_n(x) \quad \text{or}$$

$$\hat{A}(x)\psi(x) = a_n\psi_n(x)$$

Esto significa que podemos escribir ecuaciones de autovalores para $\hat{A}(x)$ usando sólo $\psi(x)$, sabiendo que $\psi(x)$ y $\Psi(x,t)$ están relacionadas por $\Psi(x,t) = \psi(x)e^{-i(E/\hbar)t}$.

Vocabulario

coeficiente del desarrollo
estado superposición
función continua
función de onda
función de valor único
función propia
medida individual
normalización
observable
operador
operador hermítico
postulado
proceso de medida
promedio ponderado
resultado determinista
resultado probabilístico
serie ortonormal
valor esperado
valor promedio
valor propio

CAPÍTULO 15

Utilización de la Mecánica Cuántica en sistemas simples

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

El tratamiento descrito en los Capítulos 13 y 14 se usa para resolver en un marco mecanocuántico dos problemas que son familiares en la Mecánica Clásica. Los dos conllevan el movimiento de una partícula sobre la que no actúan fuerzas. En el primer caso, el movimiento de la partícula no está restringido. En el segundo, la partícula está restringida a moverse en los límites de una caja, pero no actúan fuerzas sobre ella. Encontramos que a diferencia de la Mecánica Clásica, donde el espectro de energía es continuo y es igualmente probable encontrar a la partícula en cualquier lugar de la caja, la partícula mecanocuántica en la caja tiene un espectro de energía discreto y tiene posiciones preferidas que dependen del estado mecanocuántico. ■

15.1 La partícula libre

El sistema clásico más fácil imaginable es la partícula libre, una partícula en un espacio unidimensional sobre la que no actúan fuerzas. Partimos de

$$F = ma = m\frac{d^2x}{dt^2} = 0 \tag{15.1}$$

Esta ecuación diferencial se puede resolver para obtener

$$x = x_0 + \mathrm{v}_0 t \tag{15.2}$$

Comprobamos que es una solución por sustitución en la Ecuación (15.1). La posición inicial x_0 y la velocidad inicial v_0 provienen de las constantes de integración. Para darles valores explícitos deben conocerse las condiciones límite del problema, a saber, posición inicial y velocidad.

¿Cómo se resuelve este problema usando la Mecánica Cuántica? La condición de que no actúan fuerzas sobre la partícula significa que la energía potencial es constante e independiente de x y t. Por tanto, usamos la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo en una dimensión,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \tag{15.3}$$

para encontrar la dependencia de la función de onda $\psi(x)$ con x. Cuando la energía potencial, $V(x)$, es constante, podemos tomarla como cero debido a que no hay un punto de referencia fijo para la energía potencial y solamente son medibles los cambios de esta cantidad. La ecuación de Schrödinger para este problema se reduce a

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2}E\psi(x) \tag{15.4}$$

En otras palabras, $\psi(x)$ es una función que puede diferenciarse dos veces para dar la misma función multiplicada por una constante. Las soluciones particulares más apropiadas a este respecto son

$$\begin{aligned}\psi^+(x) &= A_+e^{+i\sqrt{(2mE/\hbar^2)}x} = A_+e^{+ikx}\\ \psi^-(x) &= A_-e^{-i\sqrt{(2mE/\hbar^2)}x} = A_-e^{-ikx}\end{aligned} \tag{15.5}$$

donde las constantes del exponente se han combinado usando $k = 2\pi/\lambda = \sqrt{2mE/\hbar^2}$. Hemos trabajado con $\psi(x)$ en lugar de $\Psi(x,t)$. Para obtener $\Psi(x,t)$, estas dos soluciones se multiplican por $e^{-i(E/\hbar)t}$ o equivalentemente por $e^{-i\omega t}$, donde se ha usado la relación $E = \hbar\omega$.

Estas soluciones son ondas planas, una moviéndose hacia la derecha (dirección de x positiva), la otra moviéndose hacia la izquierda (dirección de x negativa). Los valores propios de la energía total se pueden encontrar sustituyendo las funciones de onda de la Ecuación (15.5) en la Ecuación (15.4). Para ambas soluciones particulares, $E = \hbar^2k^2/2m$. Usando la relación de de Broglie para relacionar k con v, escribimos $k = mv/\hbar = \sqrt{2mE/\hbar^2}$. Como k es una constante, estas funciones representan ondas moviéndose a una velocidad constante determinada por su velocidad inicial. Por tanto, la solución mecanocuántica de este problema contiene la misma información que la del problema de la partícula clásica, a saber, movimiento a velocidad constante. Otra similitud importante entre la partícula libre de la Mecánica Clásica y la Cuántica es que ambas pueden tomar todos los valores de la energía, porque k es una variable continua. La partícula libre mecanocuántica tiene un espectro continuo de energía. ¿Por qué es esto así? Obtendremos la respuesta a esta pregunta en la siguiente sección de este capítulo.

Desde luego, como una onda plana no está localizada en el espacio, no podemos hablar de su posición como hemos hecho con la partícula. Sin embargo, se puede calcular la **probabilidad** de encontrar la partícula en un intervalo de longitud dx. Las funciones de onda de la partícula libre no se pueden normalizar en el intervalo $-\infty < x < \infty$, pero si x se restringe al intervalo $-L \le x \le L$ entonces

$$P(x)\,dx = \frac{\psi^*(x)\psi(x)dx}{\int_{-L}^{L}\psi^*(x)\psi(x)dx} = \frac{A_+A_+e^{-ikx}\,e^{+ikx}dx}{A_+A_+\int_{-L}^{L}e^{-ikx}\,e^{+ikx}dx} = \frac{dx}{2L} \tag{15.6}$$

Los coeficientes A_+ y A_- se cancelan porque aparecen ambos, en el numerador y en el denominador. Sorprendentemente, $P(x)dx$ es independiente de x. Este resultado establece que la partícula tiene la misma probabilidad de estar en cualquier lugar del intervalo, lo que es equivalente a decir que no se sabe nada acerca de la posición de la partícula. Como veremos en el Capítulo 17, este resultado está ligado al hecho de que el momento de la partícula se ha especificado de forma precisa teniendo los valores $\hbar k$ y $-\hbar k$ para las funciones de onda $\psi^+(x) = A_+\exp\left[+i\sqrt{(2mE/\hbar^2)}\right]$ y $\psi^-(x) = A_-\exp\left[-i\sqrt{(2mE/\hbar^2)}\right]$, respectivamente. Se puede comprobar que las funciones propias del operador energía total son también funciones propias del operador momento con los valores propios $\hbar k$ y $-\hbar k$, aplicando el operador momento a dichas funciones propias de la energía total.

15.2 La partícula en una caja unidimensional



15.1 La partícula clásica en una caja

El siguiente caso que consideramos es la partícula confinada en una caja. Para que la matemática no se complique, tomamos una caja unidimensional; esto es, el análogo unidimensional de un único átomo moviéndose libremente en un cubo que tiene paredes impenetrables. Las cajas de dos y tres dimensiones se tratan en la Sección 15.3 y en los

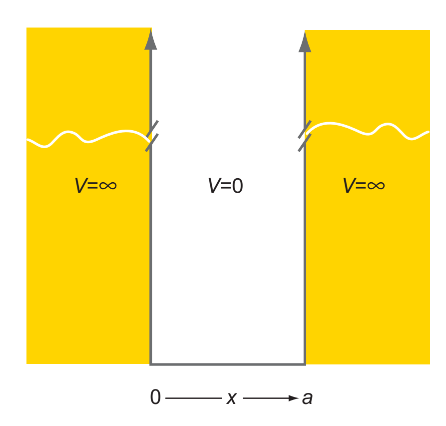


FIGURA 15.1
Se muestra el potencial descrito por la Ecuación (15.7). Debido a que la partícula está limitada a moverse en el intervalo $0 < x < a$, decimos que está confinada en una caja unidimensional.

problemas al final de este capítulo. Las paredes impenetrables se modelan haciendo la energía potencial sea infinita fuera de la región de anchura a. El potencial se muestra en la Figura 15.1.

$$\begin{aligned} V(x) &= 0, \quad \text{si } a > x > 0 \\ V(x) &= \infty, \quad \text{si } x \geq a, x \leq 0 \end{aligned} \tag{15.7}$$

¿Cómo afecta este cambio en el potencial a las funciones propias que hemos obtenido para la partícula libre? Para responder a esta pregunta, la ecuación de Schrödinger se escribe del siguiente modo:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2}[V(x) - E]\psi(x) \tag{15.8}$$

Fuera de la caja, donde la energía potencial es infinita, la segunda derivada de la función de onda sería infinita si $\psi(x)$ no fuera cero para todos los valores de x fuera de la caja. Debido a que $d^2\psi(x)/dx^2$ debe existir y comportarse bien, $\psi(x)$ debe ser cero en cualquier lugar fuera de la caja. Por otro lado, debido a que la función de onda debe ser continua, para la función energía potencial dada en la Ecuación (15.7), tenemos

$$\psi(0) = \psi(a) = 0 \tag{15.9}$$

La Ecuación (15.9) da las **condiciones límite** que debe satisfacer cualquier funcion de onda que se comporte bien para una caja unidimensional.

Dentro de la caja, donde $V(x) = 0$, la ecuación de Schrödinger es idéntica a la de la partícula libre [Ecuación (15.4)], de forma que las soluciones deben ser las mismas. Para facilitar en la aplicación de las condiciones límite, la solución se escribe de una forma equivalente a la de la Ecuación (15.5):

$$\psi(x) = A \operatorname{sen} kx + B \cos kx \tag{15.10}$$

Ahora se aplican las condiciones límites dadas en la Ecuación (15.9). Usando los valores $x = 0$ y $x =$ a en la Ecuación (15.10), obtenemos

$$\begin{aligned} \psi(0) &= 0 + B = 0 \\ \psi(a) &= A \operatorname{sen} ka = 0 \end{aligned} \tag{15.11}$$

La primera condicición sólo puede ser satisfecha por la condición $B = 0$. La segunda condición puede ser satisfecha bien si $A = 0$ o si $ka = n\pi$ siendo n un entero. Hacer A igual a cero significaría que la función de onda también es cero, lo que es inaceptable debido a que entonces no habría ninguna partícula en el intervalo. Por tanto, concluimos que

$$\psi_n(x) = A \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \tag{15.12}$$

La condición de que $ka = n\pi$ va a tener consecuencias importantes para el espectro de energía de la partícula en la caja. La discusión anterior muestra que las funciones de onda aceptables para este problema deben tener la forma

$$\psi_n(x) = A \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right), \quad \text{con } n = 1,2,3,4,... \tag{15.13}$$

Cada valor diferente de n corresponde a una función propia diferente. Para usar el lenguaje que hemos aprendido al hablar de operadores, tenemos que encontrar el conjunto infinito de funciones propias del operador energía total para la energía potencial definida por la Ecuación (15.7).

Reparemos en la constante indefinida A en esas ecuaciones. Esta constante se puede determinar por normalización, esto es, usando el hecho de que $\psi^*(x)\psi(x)dx$ representa la probabilidad de encontrar la partícula en el intervalo de anchura dx centrada en x. Debido a que la probabilidad de encontrar la partícula en algún lugar en el intervalo completo es uno, tenemos

$$\int_0^a \psi^*(x)\, \psi(x)dx = A^* A \int_0^a \operatorname{sen}^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx = 1 \tag{15.14}$$

Esta integral se resuelve usando la integral estándar

$$\int \mathrm{sen}^2\, by\, dy = \frac{y}{2} - \frac{\mathrm{sen}\, 2by}{4b}$$

de modo que $A = \sqrt{2/a}$, y las funciones propias normalizadas son

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\,\mathrm{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \tag{15.15}$$

¿Cuáles son los valores propios de estas funciones propias? Aplicando el operador energía total a las funciones propias se obtiene la función propia multiplicada por el valor propio. Encontramos que

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi_n(x)}{dx^2} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2\sqrt{\frac{2}{a}}\,\mathrm{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \tag{15.16}$$

Como

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi_n(x)}{dx^2} = E_n\psi_n(x)$$

se obtiene el siguiente resultado:

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 = \frac{h^2n^2}{8ma^2}, \quad \text{for } n = 1, 2, 3, \ldots \tag{15.17}$$



15.2 Niveles de energía para la partícula en una caja

Cuando este resultado se compara con el obtenido para la partícula libre se aprecia una diferencia importante. La energía para la partícula en la caja sólo puede tomar valores discretos, y decimos que la energía de la partícula en la caja está **cuantizada** y el número entero n es un **número cuántico**. Otro resultado importante de este cálculo es que la energía más baja permitida es mayor que cero. La partícula tiene una energía mínima no nula, conocida como energía en el punto cero.

¿Por qué son tan diferentes los resultados obtenidos para la partícula libre y para la partícula en la caja? La comparación de estos dos problemas revela que la cuantización se introduce a través del confinamiento de la partícula. Debido a que la partícula está confinada en la caja, la amplitud de todas las funciones de onda permitidas deben ser cero en cualquier lugar fuera de la caja. Tomando el límite $a \to \infty$, se elimina la condición de confinamiento. El Problema Ejemplo 15.1 muestra que el espectro de energía discreto se hace continuo en este límite.

En la Figura 15.2 se muestran los cuatro niveles de energía más bajos de la partícula en la caja sobreimpuestos en un diagrama energía frente a la distancia. En esta figura también se muestran las funciones propias. Recordemos que la parte que se representa gráficamente es la independiente del tiempo. La función de onda completa se obtiene multiplicando las funciones de onda mostradas en la Figura 15.2 por $e^{-i(E/\hbar)t}$. Si se hace esto, veremos que la variación de la función de onda con el tiempo es exactamente la que se muestra en la Figura 13.4 para las ondas estacionarias, si las partes real e imaginaria de $\Psi(x,t)$ se consideran por separado. Este resultado resulta ser general: la función de onda para un **estado estacionario** es una onda estacionaria y no una **onda propagándose**. Este resultado se clarifica considerando las condiciones límite para la partícula en la caja. Esas condiciones establecen que la amplitud de la función de onda es cero en los extremos de la caja para todo el tiempo. Una onda estacionaria tiene nodos que están a distancias fijas independientes del tiempo, mientras que para una onda propagándose los nodos se mueven en el tiempo. Por esta razón, las condiciones límite no se pueden satisfacer para una onda propagándose.

Este problema es también útil para mostrar que la cuantización de la energía en último término tiene su origen en la combinación de las propiedades de la onda y las condiciones límite. Al pasar de $\psi_n(x)$ a $\psi_{n+1}(x)$, el número de semi longitudes de onda, y por tanto el número de **nodos** aumenta en una unidad. No hay forma de añadir otra cosa que no sea un número entero de semilongitudes de onda y mentener los nodos en los extremos de la caja. Por tanto, el **vector de ondas** k aumenta en cantidades discretas más que continuamente al pasar de un estado estacionario a otro. Como

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{p}{\hbar} = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

las energías permitidas, E, también aumentan a saltos en lugar de en una forma continua como ocurre en la Mecánica Clásica. Verlo de esta forma, ayuda también a comprender el origen de la energía en el punto cero. Como $E = h^2/2m\lambda^2$, la energía en el punto cero corresponde a una longitud de onda infinita. Pero la longitud de onda más larga que tiene nodos de onda estacionaria en los extremos de la caja es $\lambda = 2a$. La sustitución de este valor en la ecuación de E da exactamente la energía en el punto cero.

Al mirar la Ecuación (15.17), que da la dependencia de los valores propios de la energía total con el número cuántico n, no es inmediatamente obvio que el espectro de energía se haga continuo en el **límite clásico** de n muy grande, porque el espaciado entre niveles adyacentes aumenta con n. En el Problema Ejemplo 15.1 se considera este asunto.

La energía total es un ejemplo de un observable que se puede calcular una vez que se conocen las funciones propias de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Otro observable que aparece directamente al resolver esta ecuación es el análogo mecanocuántico de la posición. Recordemos que la probabilidad de encontrar la partícula en cualquier intervalo de anchura dx en la caja unidimensional viene dada por $\psi^*(x)\psi(x)\,dx$. La densidad de probabilidad $\psi^*(x)\psi(x)$ en un punto dado se muestra en la Figura 15.3 para las primeras funciones propias.



15.3 Probabilidad de encontrar la partícula en un intervalo dado

¿Cómo se pueden interpretar estos resultados? Volviendo a la discusión de las ondas del Capítulo 13, recordamos que preguntar por la posición de una onda no tienen significado porque la onda no está localizada en un punto. La dualidad onda-partícula cambia la descripción clásica según la cual se puede especificar la posición de una partícula. La Figura 15.3 muestra la densidad de probabilidad de encontrar la partícula en la vecindad de un valor dado de x en

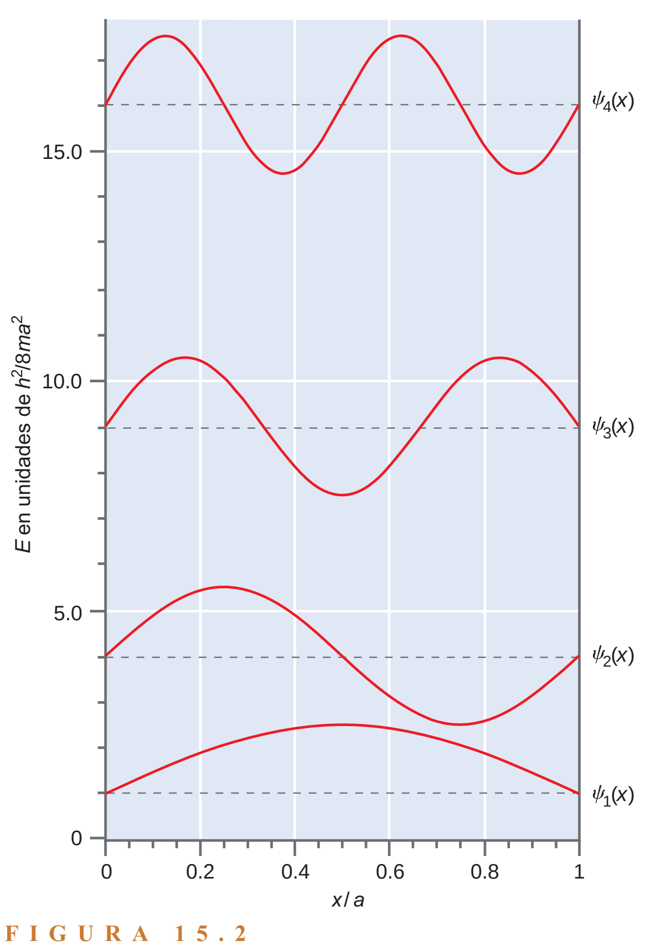


FIGURA 15.2
Se muestran las primeras funciones propias de la partícula en una caja junto con los correspondientes valores propios de la energía. La escala de energía se muestra a la izquierda. La amplitud de la función de onda se muestra en la derecha con el cero para cada nivel indicado por la línea de trazos.

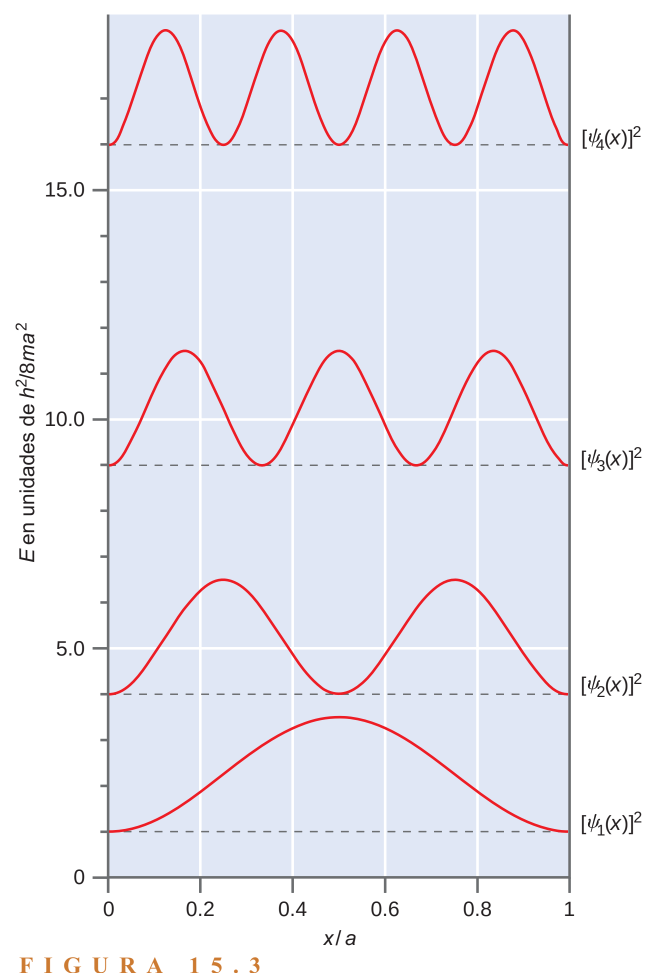


FIGURA 15.3
Se muestra el cuadrado de la magnitud de la función de onda, o densidad de probabilidad, en función de la distancia con los valores propios correspondientes. La escala de energía se muestra a la izquierda. El cuadrado de la amplitud de la función de onda se muestra a la derecha con el cero para cada nivel indicado por la línea de trazos.

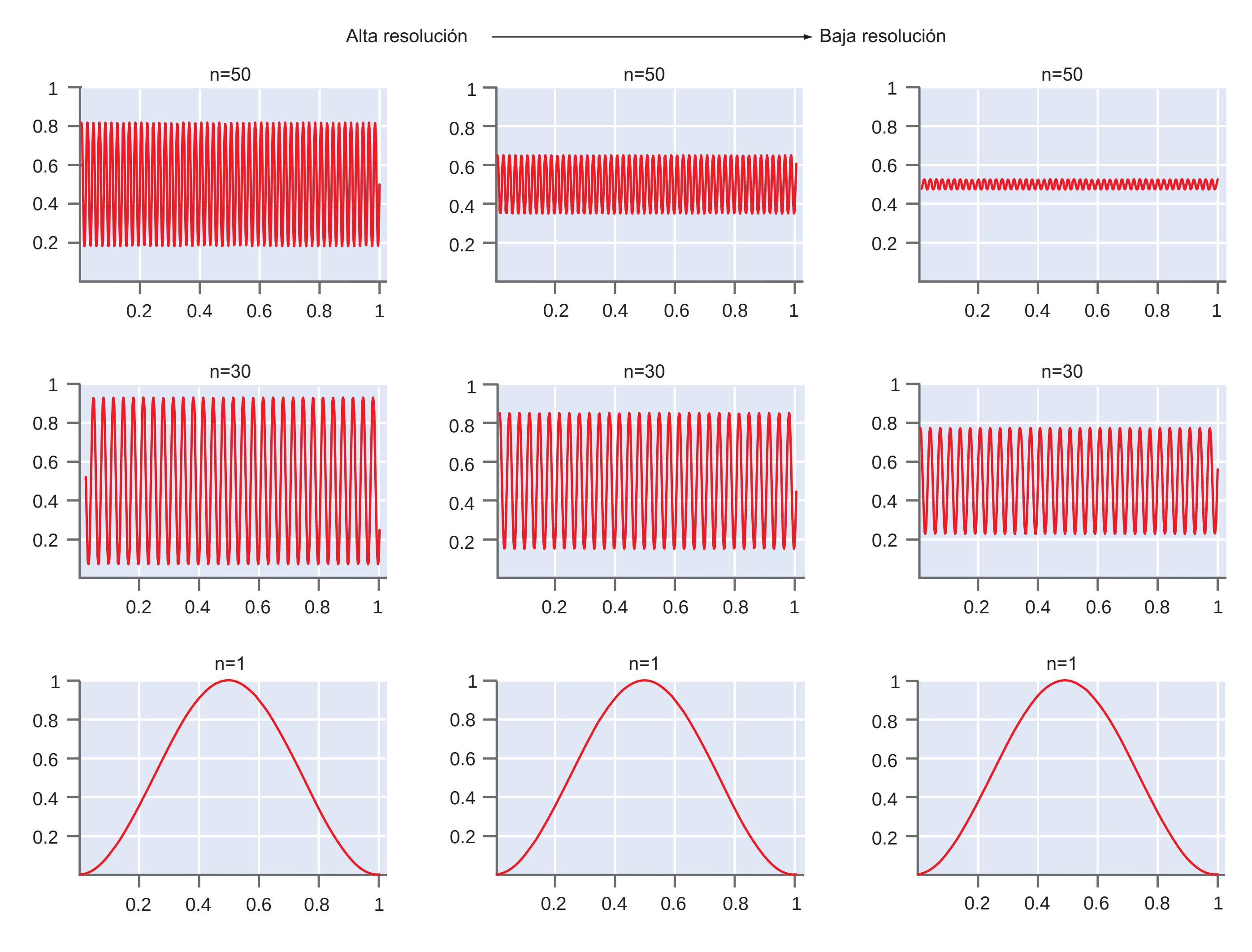


FIGURA 15.4
Cada una de las tres columnas de esta Figura muestran $\psi_n^2(x)/[\psi_1^2(x)]_{\text{máx}}$ en función de x/a para $n = 1$, 30 y 50 (de abajo a arriba). Yendo de izquierda a derecha, los datos se han convolucionado con una función instrumento que promedia los datos en un intervalo de anchura creciente. Nótese que la probabilidad de encontrar la partícula en un intervalo dx , a baja resolución, se hace crecientemente independiente de la posición, conforme n aumenta.

lugar de la posición de la partícula. Vemos que la probablidad de encontrar la partícula fuera de la caja es cero, pero que la probabilidad de encontrar la partícula en un intervalo dx en la caja depende de la posición y de la función de onda de la partícula. Pese a que $|\psi(x)|^2$ puede ser cero en los nodos, $|\psi(x)|^2\,dx$ no es nunca cero en un intervalo finito dx dentro de la caja. Esto significa que no hay un intervalo de longitud finita en la caja, en el que no se encuentre la partícula. En el estado fundamental, está mucho más claro que la partícula se encuentra cerca del centro de la caja que en los lados. Una partícula clásica se encontraría, con la misma probabilidad en cualquier lugar. ¿Significa esto que la Mecánica Clásica y la Cuántica entren en conflicto? No, debido a que necesitamos ir a valores grandes de n para comparar con el límite clásico. Sin embargo, una característica de la Figura 15.3 difícil de entender son las oscilaciones de $\psi^2(x)$. No desaparecen para n grande; estarán espaciadas más próximas entre sí. Debido a que noexisten tales oscilaciones en el caso clásico, necesitamos que las oscilaciones cuánticas desaparezcan para n grande.

La forma de entender la convergencia en el límite clásico es considerar el proceso en el que se efectúa la medida. Cualquier medida tiene una cierta resolución que promedia los datos sobre el intervalo de resolución. ¿Qué efecto tendrá una resolución limitada de una medida sobre la probabilidad? El resultado se muestra en la Figura 15.4. Se muestra la densidad de probabilidad $\psi^2(x)$ para los estados propios 1º, 30º y 50º de la partícula en la caja, con tres límites diferentes de resolución. La densidad de probabilidad para el estado fundamental no se ve afectada al incluir un límite de resolución. Sin embargo, conforme la resolución de la medida disminuye, vemos que la densidad de probabilidad para el estado 50º comienza a aproximarse al comportamiento clásico de una probabilidad constante en cualquier lugar. El límite clásico está más próximo a $n = 1 \times 10^{10}$ que a 50 para $E \approx kT$ a temperaturas realistas y dimensiones

de caja del orden de centímetros. Se puede ver que la diferencia entre el resultado cuántico y clásico desaparece cuando n se hace grande.

Este primer intento de aplicar la Mecánica Cuántica en lugar de la Clásica de dos problemas familiares proporciona varios hechos de interés. Al representar una onda-partícula como una onda, las preguntas familiares que se pueden formular en Mecánica Clásica se hacen inapropiadas. Un ejemplo es "¿Dónde está la partícula al tiempo t_0?" La pregunta apropiada en Mecánica Cuántica es "¿Cuál es la probabilidad de encontrar la partícula al tiempo t_0 en un intervalo de longitud dx centrado en la posición x_0?" Para la partícula libre, encontramos que la relación entre el momento y la energía es la misma que en Mecánica Clásica y que no hay restricciones para las energías permitidas. La restricción del movimiento de la partícula en una región finita del orden de su longitd de onda tiene un efecto significativo sobre muchos observables asociados con la partícula. Vemos que el origen de este efecto es el requerimiento de que la amplitud de la función de onda es cero en los extremos de la caja para todo tiempo. Este requerimiento cambia las funciones propias de la ecuación de Schrödinger pasando de las ondas propagándose de la partícula libre a ondas estacionarias. Sólo están permitidos valores discretos del momento de la partícula debido a la condición $ka = n\pi$, $n = 1, 2, 3,...$. Como $E = \hbar^2 k^2/2m$, la partícula sólo puede tener ciertos valores de la energía, y esos valores están determinados por las dimensiones de la caja. La dualidad onda-partícula también da lugar a una probabilidad no uniforme de encontrar la partícula en la caja.

PROBLEMA EJEMPLO 15.1

A partir de la fórmula dada para los niveles de energía de la partícula en la caja, $E_n = h^2 n^2/8ma^2$ con $n = 1, 2, 3,...$, podemos ver que el espaciado entre niveles adyacentes aumenta con n. Esto parece indicar que el espectro de energía no llega ser continuo para n grande, lo que debe ocurrir para que el resultado mecanocuántico sea idéntico al resultado clásico en el límite de energías elevadas. Una forma mejor de considerar el espaciado entre niveles es la razón $(E_{n+1} - E_n)/E_n$. Tomando esta razón, vemos que $\Delta E/E$ llega a ser una fracción más pequeña de la energía conforme $n \to \infty$. Esto demuestra que el espectro de energía se hace continuo para n grande.

Solución

$$\frac{E_{n+1} - E_n}{E_n} = \left(\frac{h^2[(n+1)^2 - n^2]/8ma^2}{h^2 n^2/8ma^2} \right) = \frac{2n+1}{n^2}$$

que se aproxima a cero conforme $n \to \infty$. Tanto el espaciado de los niveles como la energía aumentan con n, pero la energía aumenta más rápido (como n^2), haciendo que el espectro de energía sea continuo cuando $n \to \infty$.

15.3 Cajas de dos y tres dimensiones

La caja unidimensional es un sistema modelo útil debido a que su simplicidad conceptual permite centrarse en la Mecánica Cuántica más que en las matemáticas. Como veremos en el Capítulo 16, el modelo de la partícula de la caja es útil para comprender varios sistemas físicos del mundo real. La extensión del formalismo desarrollado para el problema unidimensional, a dos y tres dimensiones, tiene varios aspectos que son útiles para comprender asuntos como la rotación de las moléculas y la estructura electrónica de los átomos, que no se pueden reducir a problemas unidimensionales.

Nos centramos aquí es la caja tridimensional ya que la reducción de la dimensionalidad de tres a dos es directa. La energía potencial viene dada por

$$\begin{aligned} V(x,y,z) &= 0 \quad \text{si} \quad 0 < x < a; \quad 0 < y < b; \quad 0 < z < c \\ &= \infty \quad \text{en cualquier otro lugar} \end{aligned} \tag{15.18}$$

Como antes, la amplitud de las funciones propias del operador energía total es igual a cero fuera de la caja. Dentro de la caja, la ecuación de Schrödinger se puede escribir como

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(x,y,z)=E\psi(x,y,z) \tag{15.19}$$

Esta ecuación diferencial se resuelve suponiendo que $\psi(x,y,z)$ tiene la forma

$$\psi(x,y,z)=X(x)Y(y)Z(z) \tag{15.20}$$

donde $\psi(x,y,z)$ es el producto de tres funciones, cada una de las cuales depende sólo de una de las variables. Este supuesto es válido en este caso debido a que $V(x, y, z)$ es independiente de x, y y z dentro de la caja. Es también válido para un potencial de la forma $V(x,y,z)=V_x(x)+V_y(y)+V_z(z)$. Sustituyendo la Ecuación (15.20) en la Ecuación (15.19), obtenemos

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(Y(y)Z(z)\frac{d^2X(x)}{dx^2}+X(x)Z(z)\frac{d^2Y(y)}{dy^2}+X(x)Y(y)\frac{d^2Z(z)}{dz^2}\right) \tag{15.21}$$
$$=EX(x)Y(y)Z(z)$$

Nótese que la Ecuación (15.21) no contiene derivadas parciales porque cada una de las tres funciones X, Y y Z depende de una sola variable. Dividiendo por el producto $X(x)Y(y)Z(z)$ obtenemos el resultado

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{X(x)}\frac{d^2X(x)}{dx^2}+\frac{1}{Y(y)}\frac{d^2Y(y)}{dy^2}+\frac{1}{Z(z)}\frac{d^2Z(z)}{dz^2}\right]=E \tag{15.22}$$

La forma de esta ecuación muestra que E se puede ver como teniendo contribuciones independientes de las tres coordenadas, $E=E_x+E_y+E_z$ y la ecuación diferencial original en tres variables se reduce a tres ecuaciones diferenciales, cada una de una variable:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2X(x)}{dx^2}=E_xX(x);\quad -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2Y(y)}{dy^2}=E_yY(y);\quad -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2Z(z)}{dz^2}=E_zZ(z) \tag{15.23}$$

Cada una de estas ecuaciones tiene la misma forma que la ecuación que se resolvió para el problema unidimensional. Por tanto, las funciones propias de la energía total tienen la forma

$$\psi_{n_xn_yn_z}(x,y,z)=N\,\mathrm{sen}\frac{n_x\pi x}{a}\,\mathrm{sen}\frac{n_y\pi y}{b}\,\mathrm{sen}\frac{n_z\pi z}{c} \tag{15.24}$$

y la energía total viene dada por

$$E=\frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2}+\frac{n_y^2}{b^2}+\frac{n_z^2}{c^2}\right) \tag{15.25}$$

Este resultado es general. *Si la energía total se puede escribir como una suma de términos independientes correspondientes a diferentes grados de libertad, entonces la función de onda es un producto de términos individuales, cada uno correspondiente a uno de los grados de libertad.*

Debido a que este es un problema tridimensional, las funciones propias dependen de los tres números cuánticos. Puesto que varias combinaciones de los tres números cuánticos pueden tener la misma energía [por ejemplo, (1, 2, 1), (2, 1, 1), y (1, 1, 2) si a = b = c], varias funciones propias diferentes del operador energía total, pueden tener la misma energía. En este caso, diremos que el nivel de energía es **degenerado** y el número de estados que tienen la misma energía es la **degeneración** del nivel.



15.4 Funciones propias para la caja bidimensional

¿Qué forma tienen ψ y E para una caja bidimensional? ¿Cuántos números cuánticos son necesarios para caracterizar ψ y E para el problema bidimensional? En los Problemas del final del capítulo se consideran aspectos adicionales, relacionados con la forma funcional, la degeneración y la normalización de las funciones propias de la energía total.

Hemos hecho un considerable esfuerzo para comprender la partícula en la caja, porque este modelo es muy útil para entender las propiedades que se pueden medir en sistemas reales. Algunos de estos sistemas se discuten en el Capítulo 16. Sin embargo, primero vamos a volver a los postulados introducidos en el Capítulo 14, ahora que hemos resuelto la ecuación de Schrödinger para un sistema interesante.

15.4 Utilización de los postulados para explicar la partícula en una caja y viceversa

Debido a su simplicidad, **la partícula en una caja** es una excelente herramienta didáctica para aprender cómo aplicar la Mecánica Cuántica a un sistema relativamente sencillo. En esta sección, se aplican todos los postulados a este problema usando los valores propios y funciones propias calculados anteriormente. Comenzaremos por el primer postulado.

POSTULADO 1: El estado de un sistema mecanocuántico está completamente especificado por una función de onda $\Psi(x,t)$. La probabilidad de que la partícula se encuentre al tiempo t en un intervalo espacial de anchura dx centrado en x_0 viene dada por $\Psi^*(x_0,t)\Psi(x_0,t)dx$.

Este postulado establece que toda la información que se puede obtener acerca del sistema está contenida en la función de onda. En este punto es útil revisar la distinción entre una función de onda y una función propia. Una función de onda es cualquier función que se comporta bien matemáticamente, que satisface las condiciones límite y que se puede normalizar para que se pueda definir correctamente una probabilidad. Una función propia debe satisfacer estos criterios y uno más. Una función de onda es una función propia de un operador $\hat{A}$ solamente si satisface la relación $\hat{A}\psi_n(x) = a_n\psi_n(x)$. Estos criterios se ilustran en el Problema Ejemplo 15.2.

PROBLEMA EJEMPLO 15.2

Consideremos la función $\psi(x) = c\,\text{sen}(\pi x/a) + d\text{sen}(2\pi x/a)$

a. ¿Es $\psi(x)$ una función de onda aceptable para la partícula en la caja?
b. ¿Es $\psi(x)$ una función propia del operador energía total, $\hat{H}$?
c. ¿Está $\psi(x)$ normalizada?

Solución

a. Si $\psi(x)$ es una función de onda aceptable, debe satisfacer las condiciones límite $\psi(x) = 0$ en $x = 0$ y $x =$ a. La primera y segunda derivadas de $\psi(x)$ deben ser también funciones que se comportan bien entre $x = 0$ y $x = a$. Este es el caso para $\psi(x)$. Concluimos que $\psi(x) = c\,\text{sen}(\pi x/a) + d\text{sen}(2\pi x/a)$ es una función de onda aceptable para la partícula en la caja.

b. Pese a que $\psi(x) = c\,\text{sen}(\pi x/a) + d\text{sen}(2\pi x/a)$ puede ser una función de onda aceptable, no necesita ser una función propia de un operador dado. Para ver si $\psi(x)$ es una función propia del operador energía total, el operador se aplica a la función:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\left(c\text{sen}\left(\frac{\pi x}{a}\right) + d\text{sen}\left(\frac{2\pi x}{a}\right)\right) = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}\left(c\text{sen}\left(\frac{\pi x}{a}\right) + 4d\text{sen}\left(\frac{2\pi x}{a}\right)\right)$$

El resultado de esta operación no es $\psi(x)$ multiplicado por una constante. Por tanto, $\psi(x)$ no es una función propia del operador energía total.

c. Para ver si $\psi(x)$ está normalizada, se evalúa la siguiente integral:

$$\int_0^a \left| c\,\mathrm{sen}\left(\frac{\pi x}{a}\right) + d\,\mathrm{sen}\left(\frac{2\pi x}{a}\right)\right|^2 dx$$

$$= \int_0^a \left[c^* c\,\mathrm{sen}^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) + d^* d\,\mathrm{sen}^2\left(\frac{2\pi x}{a}\right) + \left(cd^* + c^* d\right)\mathrm{sen}\left(\frac{\pi x}{a}\right)\mathrm{sen}\left(\frac{2\pi x}{a}\right)\right] dx$$

$$= \int_0^a |c|^2\,\mathrm{sen}^2\left(\frac{\pi x}{a}\right)dx + \int_0^a |d|^2\,\mathrm{sen}^2\left(\frac{2\pi x}{a}\right)dx + \int_0^a \left(cd^* + c^* d\right)\mathrm{sen}\left(\frac{\pi x}{a}\right)\mathrm{sen}\left(\frac{2\pi x}{a}\right)dx$$

Usando la integral estándar $\int \mathrm{sen}^2\, by\, dy = y/2 - (1/4\,b)\mathrm{sen}\,by$ y reconociendo que la tercera integral es cero porque todas las funciones sen nx con diferente n son ortogonales,

$$\int_0^a \left[|c|^2\,\mathrm{sen}^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) + |d|^2\,\mathrm{sen}^2\left(\frac{2\pi x}{a}\right)\right]^2 dx$$

$$= |c|^2\left[\frac{\mathrm{a}}{2} - \frac{a\left(\mathrm{sen}\,2\pi - \mathrm{sen}\,0\right)}{4\pi}\right] + |d|^2\left[\frac{\mathrm{a}}{2} - \frac{a(\mathrm{sen}\,4\pi - \mathrm{sen}\,0)}{8\pi}\right] = \frac{a}{2}\left(|c|^2 + |d|^2\right)$$

Por tanto, $\psi(x)$ no está normalizada, pero la función

$$\sqrt{\frac{2}{a}}\left[c\,\mathrm{sen}\left(\frac{\pi x}{a}\right) + d\,\mathrm{sen}\left(\frac{2\pi x}{a}\right)\right]$$

está normalizada con la condición de que $|c|^2 + |d|^2 = 1$.

Nótese que una función de onda superposición tiene una dependencia más complicada con el tiempo que una función propia del operador energía total. Por ejemplo, $\psi(x,t)$ para la función de onda bajo consideración, viene dada por

$$\Psi(x,t) = \sqrt{\frac{2}{a}}\left[c e^{-iE_1 t/\hbar}\,\mathrm{sen}\left(\frac{\pi x}{a}\right) + d e^{-iE_2 t/\hbar}\,\mathrm{sen}\left(\frac{2\pi x}{a}\right)\right] \neq \psi(x) f(t)$$

Esta función de onda no puede escribirse como producto de una función de x y otra función de t. Por tanto, no es una onda estacionaria y no describe un estado cuyas propiedades son, en general, independientes del tiempo.



15.5 Funciones de onda aceptables para la partícula en una caja

Todas las funciones propias $\psi_n(x) = \sqrt{2/a}\,\mathrm{sen}(n\pi x/a)$, con $n = 1, 2, 3, \ldots$, de la partícula en la caja están normalizadas, lo que significa que la probabilidad total de encontrar la partícula en algún lugar entre $x = 0$ y $x = a$ es uno. En otras palabras, la partícula está en alguna parte de la caja. No podemos predecir con certeza el resultado de una sola medida de la posición en la que está situada la partícula, porque esas funciones de onda son funciones propias del operador energía total, pero no son funciones propias del operador posición. En el Capítulo 17 discutiremos por qué no pueden determinarse simultáneamente los valores propios de $\hat{H}$ y $\hat{x}$. Podemos, sin embargo, predecir el valor promedio para un gran número de medidas independientes de la posición de la partícula. Esto es equivalente a preguntar por la densidad de probabilidad de encontrar la partícula en una posición dada. La fórmula para calcular esta probabilidad viene dada en el primer postulado. La probabilidad total de encontrar la partícula en un intervalo de longitud finita se obtiene integrando de la densidad de probabilidad, como se muestra en el Problema Ejemplo 15.3.

PROBLEMA EJEMPLO 15.3

¿Cuál es la probabilidad, P, de encontrar la partícula en el tercio central de la caja si está en su estado fundamental?

Solución

Para el estado fundamental, $\psi_1(x) = \sqrt{2/a}\,\text{sen}(\pi x/a)$. A partir del postulado, P es la suma de todas las probabilidades de encontrar la partícula en intervalos de anchura dx en el tercio central de la caja. Esta probabilidad viene dada por la integral

$$P = \frac{2}{a}\int_{a/3}^{2a/3} \text{sen}^2\left(\frac{\pi x}{a}\right)dx$$

Resolviendo esta integral como en el Problema ejemplo 15.2,

$$P = \frac{2}{a}\left[\frac{a}{6} - \frac{a}{4\pi}\left(\text{sen}\frac{4\pi}{3} - \text{sen}\frac{2\pi}{3}\right)\right] = 0.609$$

Pese a que no podemos predecir el resultado de una medida única, podemos predecir que para el 60.9% de un gran número de medidas individuales, la partícula se encuentra en el tercio central de la caja. ¿Cuál es la probabilidad de encontrar una partícula clásica en este intervalo?

El postulado 2 es una receta para asociar observables clásicos con operadores mecanocuánticos y no necesita ninguna consideración adicional. Los postulados 3 y 4 se comprenden mejor considerándolos juntos.

POSTULADO 3: En cualquier medida única de un observable que corresponde al operador $\hat{A}$, los únicos valores que pueden resultar de la medida son los valores propios de ese operador.

POSTULADO 4: Si el sistema está en un estado descrito por la función de onda $\Psi(x,t)$, y se mide el valor de un observable una vez en cada uno de una gran cantidad de sistemas preparados idénticamente, el valor promedio de todas esas medidas viene dado por

$$\langle a \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t)\hat{A}\Psi(x,t)\,dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t)\,\Psi(x,t)\,dx} \tag{15.26}$$

La función de onda para un estado que describe la partícula es $\psi(x) = \sqrt{2/a}\,\text{sen}(\pi x/a)$, que es una función propia normalizada del operador energía total. Aplicando el operador $\hat{H}$ a esta función de onda se obtiene la función multiplicada por la constante $h^2/8ma^2$. Este es el valor de la energía que está determinado en cualquier medida única y, por tanto, también es el promedio de todos los valores de la energía que se han medido.

Consideremos ahora una medida de la energía total para un caso en el que la función de onda del sistema no es una función propia de este operador. Tal como hemos visto en el Problema Ejemplo 15.2, la función de onda normalizada

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\left(c\,\text{sen}\frac{\pi x}{a} + d\,\text{sen}\frac{2\pi x}{a}\right)$$

donde $|c|^2 + |d|^2 = 1$ no es una función propia de $\hat{H}$. El postulado 4 dice que el valor promedio de la energía para un gran número de medidas idénticas, en un sistema cuyo estado está descrito por una función normalizada es

$$\langle E \rangle = \int_0^a \psi^*(x)\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right]\psi(x)dx \tag{15.27}$$

Ahora sustituimos la expresión para $\psi(x)$ en la Ecuación (15.27):

$$\langle E\rangle = \frac{2}{a}\int_0^a \left(c^* \operatorname{sen}\frac{\pi x}{a} + d^* \operatorname{sen}\frac{2\pi x}{a}\right)\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\right]\left(c \operatorname{sen}\frac{\pi x}{a} + d \operatorname{sen}\frac{2\pi x}{a}\right)dx \quad (15.28)$$

Multiplicando los términos entre corchetes, y viendo que cada uno de los términos individuales en el paréntesis es una función propia del operador, $\langle E\rangle$ se reduce a

$$\langle E\rangle = \frac{2}{a}\left[|c|^2 E_1 \int_0^a \operatorname{sen}^2\frac{\pi x}{a}dx + |d|^2 E_2 \int_0^a \operatorname{sen}^2\frac{2\pi x}{a}dx\right] \quad (15.29)$$

$$+\frac{2}{a}\left[c^* dE_2 \int_0^a \operatorname{sen}\frac{\pi x}{a}\operatorname{sen}\frac{2\pi x}{a}dx + d^* c\, E_1 \int_0^a \operatorname{sen}\frac{\pi x}{a}\operatorname{sen}\frac{2\pi x}{a}dx\right]$$

A partir de nuestro trabajo para normalizar las funciones sabemos que el valor de cada una de las dos primeras integrales es $a/2$. Cada una de las dos últimas integrales es igual a cero, debido a que las funciones seno con diferentes argumentos son mutuamente ortogonales. Por tanto, el resultado de estos cálculos es

$$\langle E\rangle = |c|^2 E_1 + |d|^2 E_2 \quad (15.30)$$

donde $E_n = n^2h^2/8ma^2$. Como hemos visto en el Problema Ejemplo 15.2, la función de onda superposición no describe un estado estacionario y los valores promedio de los observables, tales como $\langle p\rangle$ y $\langle x\rangle$ son funciones del tiempo como se demuestra en el Problema W15.6. Sin embargo, la energía media es independiente del tiempo porque la energía se conserva.



15.6 Valores esperados de E, p, y x para una función de onda superposición

Nótese que este resultado es exactamente el que obtuvimos en un caso más general cuando discutimos el Postulado 4 (*véase* el Capítulo 14). Ahora vamos a discutir con más detalle lo que se obtiene en una medida individual de la energía total y lo relacionaremos con el resultado que acabamos de obtener para el promedio de muchas medidas individuales. El postulado 3 dice que en una medida individual, sólo se puede medir uno de los valores propios del operador. En este caso, esto significa que solamente uno de la serie infinita de E_n dados por $E_n = n^2h^2/8ma^2$, $n = 1, 2, 3,...$, es un resultado posible de una medida individual. ¿Cuál es la probabilidad de medir el valor E_2? El postulado 4 proporciona la receta para responder a esta pregunta. Nos dice que efectuemos un desarrollo de la función de onda del sistema en términos de la serie completa de funciones propias que son funciones propias del operador de interés. La probabilidad de que una medida individual de E_n viene dada por el cuadrado del coeficiente de la función propia en el desarrollo de la función de onda. En el caso particular en consideración, la función de onda se puede escribir como sigue:

$$\psi(x) = c\,\psi_1(x) + d\,\psi_2(x) + 0\,(\psi_3(x) + ... + \psi_n(x) + ...) \quad (15.31)$$

donde hemos indicado explícitamente que los coeficientes de todas las funciones propias diferentes de $\psi_1(x)$ y $\psi_2(x)$ son cero. Por tanto, dada la función de onda del sistema, las medidas individuales en sistemas preparados idénticamente, nunca proporcionarán un resultado distinto de E_1 o E_2. La probabilidad de obtener E_1 es $|c|^2$ y la probabilidad de obtener E_2 es $|d|^2$. A partir de este resultado, resulta claro que el valor promedio de la energía determinado a partir de un gran número de medidas es $c^2E_1 + d^2E_2$.

Una discusión más detallada de causalidad en Mecánica Cuántica nos llevará a una serie de conclusiones que difieren significativamente de nuestra experiencia con la Mecánica Clásica. Por ejemplo, no es posible predecir si obtendremos E_1 o E_2 en una medida individual más que lo que se puede predecir del resultado de una única tirada de un dado. Sin embargo, si se mide la energía de nuevo en el mismo sistema (en lugar de llevar a cabo una segunda medida en un sistema preparado idénticamente), obtendremos el mismo resultado que en la medida inicial. Esta conclusión también es válida para todas las medidas subsiguientes. Este último resultado es particularmente intrigante porque sugiere que a través del proceso de medida, el sistema ha sido forzado a estar descrito por una función propia del operador correspondiente a la cantidad que se está midiendo.

Ahora consideremos una medida del momento o la posición. Como mostramos al principio, neccesitamos conocer la función de onda que describe el sistema para llevar a cabo estos cálculos. Para ello, supongamos que el sistema está en uno de los estados propios del operador energía total, para el que $\psi_n(x) = \sqrt{2/a}\,\text{sen}(n\pi x/a)$. El segundo postulado y la Tabla 14.1, nos dicen que el operador mecanocuántico asociado con el momento es $-i\hbar(d/dx)$. Pese a que $\psi(x)$ es una función propia del operador energía total, no está claro que sea una función propia del operador momento. Se comprueba que no es función propia de este operador, operando sobre la función de onda con el operador momento. Volveremos a este resultado en el Capítulo 17, pero primero procedamos a aplicar los postulados. El postulado 4 dice cómo se puede calcular el valor promedio del momento obtenido en un gran número de medidas individuales en un sistema preparado idénticamente. El resultado viene dado por

$$\langle p \rangle = \int_0^a \psi^*(x)\,\hat{p}\,\psi(x)dx \tag{15.32}$$

$$= \frac{2}{a}\int_0^a \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\left[-i\hbar\frac{d}{dx}\text{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\right]dx$$

$$= \frac{-2i\hbar n\pi}{a^2}\int_0^a \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right)dx = \frac{-i\hbar}{a}[\text{sen}^2 n\pi - \text{sen}^2 0] = 0$$

Nótese que el resultado es el mismo para todos los valores de n. Sabemos que la energía del estado más bajo es mayor que cero y que toda la energía está en forma de energía cinética. Debido a que $E = p^2/2m \neq 0$, la magnitud de p debe ser mayor que cero para una medida individual. ¿Cómo puede comprenderse que el resultado del valor promedio del momento sea cero?

Tengamos en cuenta que, clásicamente, la partícula está moviéndose hacia adelante y hacia atrás entre las dos paredes de la caja unidimensional, con una velocidad constante. Por tanto, es igualmente probable que la partícula se mueva en las direcciones $+x$ y $-x$ y que su momento sea positivo o negativo. Por esta razón, el momento promedio es cero. Este resultado se mantiene en la descripción mecanocuántica. Sin embargo, existe una diferencia más importante entre las descripciones clásica y cuántica. En Mecánica Clásica, la magnitud del momento de la partícula se sabe que es exactamente $\sqrt{2mE_{cin}}$. En Mecánica Cuántica, como consecuencia del confinamiento de la partícula en una caja de longitud a se introduce una incertidumbre en su momento, que es proporcional a $1/a$. Este asunto se discutirá en profundidad en el Capítulo 17. El cálculo del valor medio de la posición se realiza en el Problema Ejemplo 15.4.

PROBLEMA EJEMPLO 15.4

Suponga que una partícula está confinada en una caja de longitud a, y que la función de onda del sistema es $\psi(x) = \sqrt{2/a}\,\text{sen}(\pi x/a)$.

a. ¿Es este estado una función propia del operador posición?
b. Calcule el valor promedio de la posición $\langle x \rangle$ que obtendríamos para un gran número de medidas. Explique el resultado.

Solución

a. El operador posición es $\hat{x} = x$. Como $x\psi(x) = \sqrt{2/a}\,x\,\text{sen}(\pi x/a) \neq c\psi(x)$, donde c es una constante, la función de onda no es una función propia del operador posición.
b. El valor esperado se calcula usando el cuarto postulado:

$$\langle x \rangle = \frac{2}{a}\int_0^a \left\{\text{sen}\left(\frac{\pi x}{a}\right)\right\} x\,\text{sen}\left(\frac{\pi x}{a}\right)dx = \frac{2}{a}\int_0^a x\left\{\text{sen}\left(\frac{\pi x}{a}\right)\right\}^2 dx$$

Usando la integral tabulada $\int_0^a x(\operatorname{sen} bx)^2 dx = \frac{x^2}{4} - \frac{\cos 2bx}{8b^2} - \frac{x\operatorname{sen} 2bx}{4b}$

$$\langle x \rangle = \frac{2}{a}\left[\frac{x^2}{4} - \frac{\cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right)}{8\left(\frac{\pi}{a}\right)^2} - \frac{x\operatorname{sen}\left(\frac{2\pi x}{a}\right)}{4\left(\frac{\pi}{a}\right)}\right]_0^a = \frac{2}{a}\left[\left(\frac{a^2}{4} - \frac{a^2}{8\pi^2} - 0\right) + \frac{a^2}{8\pi^2}\right] = \frac{a}{2}$$

La posición promedio está en la mitad de la caja. Esto es, exactamente, lo que se espera, porque la partícula tiene igual probabilidad de estar en cada mitad de la caja.

Vocabulario

condición límite
cuantizada
degeneración
degenerado
densidad de probabilidad
energía en el punto cero
límite clásico
nodo
número cuántico
ondas estacionarias
ondas propagándose
partícula en una caja
probabilidad
vector de ondas

Cuestiones sobre conceptos

C15.1 ¿Por qué no son compatibles las soluciones estacionarias de la partícula libre, con el resultado clásico $x = x_0 + \mathrm{v}_0 t$?

C15.2 ¿Por qué no es posible normalizar las funciones de onda de la partícula libre en el intervalo completo del movimiento?

C15.3 Demuestre que para las funciones propias de la energía total de la partícula en la caja, $\psi_n(x) = \sqrt{2/a}\operatorname{sen}(n\pi x/a)$, $\psi(x)$ es una función continua en los límites de la caja. ¿Es $d\psi/dx$ una función continua de x en los límites de la caja?

C15.4 ¿Pueden tener niveles degenerados la partícula en una caja unidimensional, una caja bidimensional cuadrada y una caja tridimensinal?

C15.5 Hemos hecho igual a cero la energía potencial de la partícula en la caja y lo hemos justificado diciendo que no hay una escala absoluta para la energía potencial. ¿Es esto cierto también para la energía cinética?

C15.6 ¿Por qué las soluciones como ondas propagándose, de la partícula en la caja, no son compatibles con las condiciones límite.

C15.7 ¿Por qué la energía en el punto cero es más baja para un átomo de He en una caja que para un electrón?

C15.8 Utilice la dualidad onda-partícula para responder a la siguiente cuestión: ¿Cómo consigue una partícula pasar a través de un nodo de la función de onda para situarse al otro lado de la caja?

C15.9 ¿Cuál es la diferencia entre probabilidad y densidad de probabilidad?

C15.10 Explique con palabras, en lugar de ecuaciones, por qué si $V(x,y,z) \neq V_x(x) + V_y(y) + V_z(z)$, las funciones propias de la energía total no se pueden escribir en la forma $\psi(x,y,z) = X(x)Y(y)Z(z)$.

Problemas

P15.1 Demuestre analizando la posición de los nodos que $\mathrm{Re}[A_+ e^{i(kx-\omega t)}]$ y $\mathrm{Re}[A_- e^{i(-kx-\omega t)}]$ representan ondas planas moviéndose en las direcciones x, positiva y negativa, respectivamente. La notación Re[ ] denota la parte real de la función entre corchetes.

P15.2 Demuestre que los valores propios de la energía de la partícula libre, $E = \hbar^2 k^2/2m$, son consistentes con el resultado clásico $E = (1/2)m\text{v}^2$.

P15.3 ¿Son las funciones propias de la energía total para la partícula libre en una dimensión, $\psi^+(x) = A_+ e^{+i\sqrt{(2mE/\hbar^2)}x}$ y $\psi^-(x) = A_- e^{-i\sqrt{(2mE/\hbar^2)}x}$ funciones propias del operador momento lineal unidimensional? Si es así, ¿Cuáles son los valores propios?

P15.4 ¿Es la función de onda superposición para la partícula libre $\psi^+(x) = A_+ e^{+i\sqrt{(2mE/\hbar^2)}x} + A_- e^{-i\sqrt{(2mE/\hbar^2)}x}$ una función propia del operador momento? ¿Es función propia del operador energía total? Explique el resultado.

P15.5 Considere una partícula en una caja unidimensional, definida por $V(x) = 0, a > x > 0$ y $V(x) = \infty, x \geq a, x \leq 0$. Explique por qué cada una de las siguientes funciones sin normalizar son o no son funciones de onda aceptables, basandose en criterios tales como ser consistentes con las condiciones límite, y con la asociación de $\psi^*(x)\psi(x)dx$ con la probabilidad.

a. $A\cos\dfrac{n\pi x}{a}$

b. $B(x + x^2)$

c. $C\,x^3(x-a)$

d. $\dfrac{D}{\text{sen}(n\pi x/a)}$

P15.6 Evalúe la integral de normalización de las funciones propias de $\hat{H}$ para la partícula en la caja $\psi_n(x) = A\,\text{sen}(n\pi x/a)$ usando la identidad trigonométrica $\text{sen}^2 y = (1 - \cos 2y)/2$.

P15.7 Use la función propia $\psi(x) = A' e^{+ikx} + B' e^{-ikx}$ en lugar de $\psi(x) = A\,\text{sen}\,kx + B\cos kx$ para aplicar las condiciones límite de la partícula en la caja.

a. ¿Cómo restringen las condiciones límite la elección los valores de A' y B' y k aceptables?

b. ¿Dan estas dos funciones diferentes densidades de probabilidad si están normalizadas?

P15.8 Calcule la probabilidad de que la partícula en una caja unidimensional de longitud a se encuentre entre $0.31a$ y $0.35a$, cuando se describe mediante las siguientes funciones de onda:

a. $\sqrt{\dfrac{2}{a}}\,\text{sen}\left(\dfrac{\pi x}{a}\right)$

b. $\sqrt{\dfrac{2}{a}}\,\text{sen}\left(\dfrac{3\pi x}{a}\right)$

¿Qué esperaríamos de una partícula clásica? En los dos casos, compare los resultados con el resultado clásico.

P15.9 ¿Son las funciones propias de $\hat{H}$ para la partícula en una caja unidimensional también funciones propias del operador posición $\hat{x}$? Calcule el valor promedio de x para el caso en el que $n = 3$. Explique el resultado comparándolo con el que esperaríamos para una partícula clásica. Repita el cálculo para $n = 5$ y, a partir de estos dos resultados, proponga una expresión válida para todos los valores de n. ¿Cómo se compara el resultado con la predicción basada en la Física Clásica?

P15.10 ¿Son las funciones propias de $\hat{H}$ para la partícula en la caja unidimensional también funciones propias del operador momento $\hat{p}_x$? Calcule el valor promedio de p_x para el caso $n = 3$. Repita el cálculo para $n = 5$ y, a partir de estos dos resultados proponga una expresión válida para todos los valores de n. ¿Cómo se comparan los resultados con la predicción basada en la Física Clásica?

P15.11 ¿Es útil considerar la expresión para los valores propios de la energía de una caja unidimensional $E_n = h^2 n^2/8ma^2$, $n = 1, 2, 3, ...$ como una función de n, m y a.

a. ¿En qué medida necesitamos cambiar la longitud de la caja para disminuir la energía en el punto cero en un factor de 400, para un valor fijo de m?

b. ¿En qué medida tenemos que cambiar n para un valor fijo de a y m para aumentar la energía en un factor de 400?

c. ¿En qué medida tendríamos que aumentar a a n constante, para tener en la caja energías en el punto cero de un electrón, igual a la energía en el punto cero de un protón?

P15.12 ¿Es la función de onda superposición $\psi(x) = \sqrt{2/a}\,[\text{sen}(n\pi x/a) + \text{sen}(m\pi x/a)]$ una función propia del operador energía total de la partícula en una caja?

P15.13 La función $\psi(x) = Ax[1 - (x/a)]$ es una función de onda aceptable para la partícula en una caja unidimensional de profundidad infinita y de longitud a. Calcule la constante de normalización A y los valores esperados $\langle x \rangle$ y $\langle x \rangle^2$.

P15.14 Deduzca una ecuación para la probabilidad de que una partícula caracterizada por que el número cuántico n esté en el primer cuarto $(0 \leq x \leq a/4)$ de un pozo infinito. Demuestre que esta probabilidad se aproxima al límite clásico cuando $n \to \infty$.

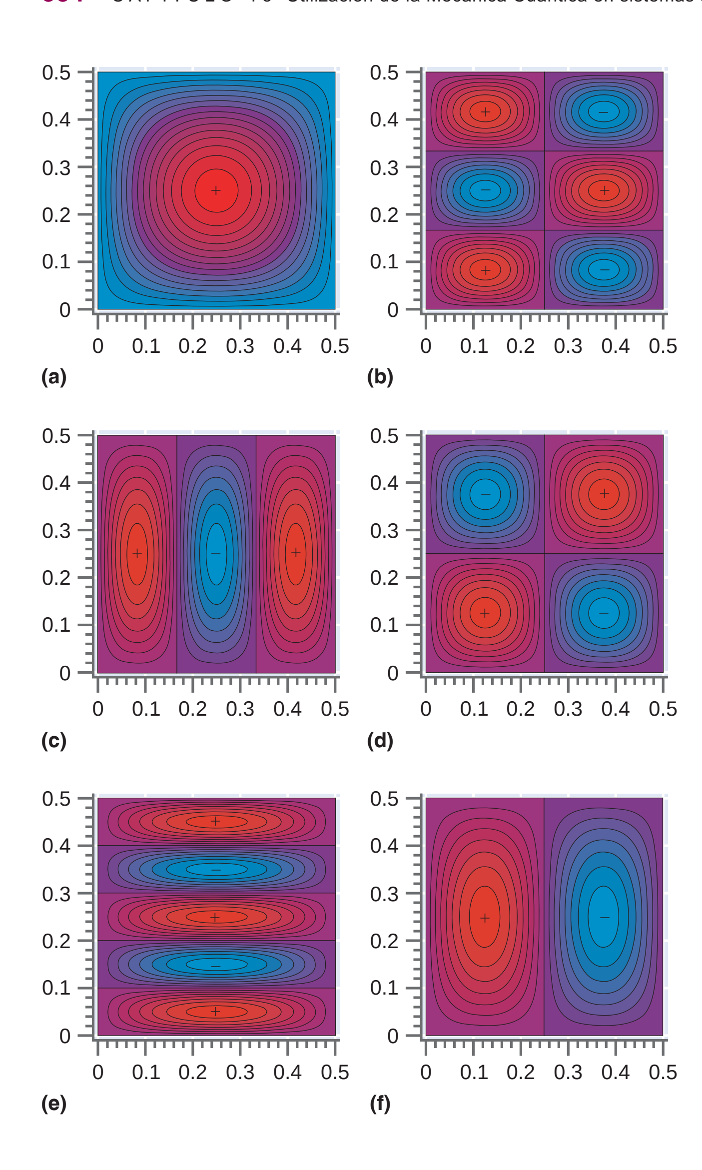
P15.15 ¿Cuál es la solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo $\Psi(x,t)$ para la función propia de la energía total $\psi_4(x) = \sqrt{2/a}\,\text{sen}(4\pi x/a)$ en el modelo de la partícula en la caja? Escriba explícitamente $\omega = E/\hbar$ en términos de los parámetros del problema.

P15.16 Para una partícula en una caja bidimensional, las funciones propias de la energía total son

$$\psi_{n_x n_y}(x, y) = N\,\text{sen}\frac{n_x \pi x}{a}\,\text{sen}\frac{n_y \pi y}{b}$$

a. Obtenga una expresión para E_{n_x,n_y} en términos de n_x, n_y, a y b sustituyendo esta función de onda en la análoga bidimensional de la Ecuación (15.19).

b. Aquí se muestra el contorno de varias de las funciones propias. Las direcciones x e y de la caja caen a lo largo de las direcciones horizontal y vertical, respectivamente. La amplitud se muestra como una gradación de colores. Se indican las regiones de amplitud positiva y negativa. Identifique los valores de los números cuánticos n_x y n_y para las gráficas a–f.



P15.17 Normalize las funciones propias de la energía total para la caja bidimensional rectangular,

$$\psi_{n_x,n_y}(x,y) = N\text{sen}\left(\frac{n_x\pi x}{a}\right)\text{sen}\left(\frac{n_y\pi y}{b}\right)$$

en el intervalo $0 \le x \le a,\ 0 \le y \le b$.

P15.18 Considere las gráficas del Problema P15.16.

a. ¿Cuáles son el área o áreas más probables $dxdy$ de encontrar la partícula para cada una de las funciones propias de $\hat{H}$ descritas en las gráficas a–f?

b. En una caja unidimensional, los nodos son puntos. ¿Qué forma tendrán los nodos en la caja bidimensional? ¿Dónde están localizados los nodos en las gráficas a–f? ¿Cuántos nodos hay en cada gráfica?

P15.19

a. Demuestre sustituyendo en la Ecuación (15.19) que las funciones propias de $\hat{H}$ para una caja con longitudes a, b y c, según las direcciones x, y y z respectivamente, son

$$\psi_{n_x,n_y,n_z}(x,y,z) = N\,\text{sen}\left(\frac{n_x\pi x}{a}\right)\text{sen}\left(\frac{n_y\pi y}{b}\right)\text{sen}\left(\frac{n_z\pi z}{c}\right)$$

b. Obtenga una expresión para E_{n_x,n_y,n_z} en términos de n_x, n_y, n_z, y a, b y c.

P15.20 Normalize las funciones propias de la energía total para la caja tridimensional en el intervalo $0 \le x \le a,\ 0 \le y \le b,\ 0 \le z \le c$.

P15.21 Al discutir la distribución de Boltzmann en el Capítulo 13, usamos los símbolos g_i y g_j para indicar las degeneraciones de los niveles de energía i y j. Por degeneración, entendemos el número de estados cuánticos distintos (diferentes números cuánticos) que tienen la misma energía.

a. Usando la solución del Problema P15.16a, ¿Cuál es la degeneración del nivel de energía $5h^2/8ma^2$ de la caja bidimensional cuadrada de longitud de lado a?

b. Usando la solución del Problema P15.19b, ¿Cuál es la degeneración del nivel de energía $9h^2/8ma^2$ de una caja cúbica tridimensional de longitud de lado a?

P15.22 Este problema explora bajo qué condiciones se alcanza el límite clásico en una caja cúbica macroscópica de lado a. Un átomo de argón de energía translacional media 3/2 kT está confinado en una caja cúbica de volumen $V = 0.500\ \text{m}^3$ a 298 K. Use el resultado de la Ecuación (15.25) para la dependencia de los niveles de energía con a y con los números cuánticos n_x, n_y, y n_z.

a. ¿Cuál es el valor del “número cuántico reducido” $\alpha = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$ para $T = 298$ K?

b. ¿Cuál es la separación de energía entre los niveles a y a + 1? (Pista: reste E_{a+1} de E_a antes de hacer números.)

c. Calcule la razón $(E_{\alpha+1} - E_\alpha)/kT$ y use el resultado para determinar si es apropiada una descripción clásica o mecanocuántica de la partícula.

P15.23 Generalmente, la cuantización del movimiento translacional no es significativa en átomos debido a su masa. Sin embargo, esta conclusión depende de las dimensiones del espacio en el que están confinados. Las zeolitas son estructuras con pequeños poros que podemos describir como por un cubo de longitud de lado 1 nm. Calcule la energía de una molécula de H_2 con $n_x = n_y = n_z = 10$. Compare esta energía con kT a $T = 300$ K. ¿Es apropiada una descripción clásica o cuántica?

P15.24 Dos funciones de onda son distinguibles si dan lugar a diferentes densidades de probabilidad. ¿Cuáles de las siguientes funciones de onda son distinguibles de sen θ + i cos θ?

a. $(\text{sen}\,\theta + i\cos\theta)\left(\frac{\sqrt{2}}{2} + i\frac{\sqrt{2}}{2}\right)$

b. $i(\text{sen}\,\theta + i\cos\theta)$

c. $-(\text{sen}\,\theta + i\cos\theta)$

d. $(\text{sen}\,\theta + i\cos\theta)\left(-\frac{\sqrt{2}}{2} + i\frac{\sqrt{2}}{2}\right)$

e. $\text{sen}\,\theta - i\cos\theta$

f. $e^{i\theta}$

P15.25 Supongamos que la función de onda para un sistema se puede escribir como

$$\psi(x) = \frac{1}{2}\phi_1(x) + \frac{1}{4}\phi_2(x) + \frac{3+\sqrt{2}\,i}{4}\phi_3(x)$$

y que $\phi_1(x)$, $\phi_2(x)$ y $\phi_3(x)$ son funciones propias normalizadas del operador $\hat{E}_{cinética}$ con valores propios E_1, $3E_1$ y $7E_1$, respectivamente.

a. Verifique que $\psi(x)$ está normalizada.

b. ¿Cuáles son los valores posibles que podríamos obtener midiendo la energía cinética en sistemas preparados idénticamente?

c. ¿Cuál es la probabilidad de medir cada uno de esos valores propios?

d. ¿Cuál es el valor promedio de $E_{cinética}$ que obtendríamos realizando un gran número de medidas?

Simulaciones, animaciones y problemas basados en la Web

W15.1 Se simula el movimiento de una partícula clásica en una caja de potencial. La energía de la partícula y el potencial en las dos mitades de la caja se varían usando deslizadores. Se representa la energía cinética en función de la posición x y se muestra como una gráfica de densidad el resultado de medir la probabilidad de detectar la partícula en x. Se pide usar la información recogida para explicar el movimiento de la partícula.

W15.2 Se muestran las funciones de onda para n = 1–5 para la partícula en un pozo infinito y se calculan los niveles de energía. Se usan deslizadores para variar la longitud de la caja y la masa de la partícula. Se pide que se clarifique la relación entre la energía del nivel, la masa y la longitud de la caja.

W15.3 Se calcula la probabiliad de encontrar la partícula en un pozo infinito en el intervalo $0 \to 0.1a$, $0.1a \to 0.2a$, . . . , $0.9a \to 1.0a$ para $n = 1$, $n = 2$, y $n = 50$. Se pide explicar los resultados.

W15.4 Se generan las gráficas de contorno de las funciones propias de la energía total de la partícula en un pozo bidimensional infinito,

$$\psi_{n_x n_y}(x, y) = N \,\text{sen}\frac{n_x \pi x}{a}\,\text{sen}\frac{n_y \pi y}{b}$$

Se plantean cuestiones sobre la estructura nodal de estas funciones propias y se pide que se asignen los números cuánticos n_x y n_y para cada gráfica de contorno.

W15.5 Se pide determinar si la función de onda normalizada

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{105}{a^7}}x^2(x-a)^2$$

es una función de onda aceptable para la partícula en un pozo infinito, basándose en las gráficas de $\psi(x)$ y $d\psi(x)/dx$ en función de x. La función de onda $\psi(x)$ se desarrolla en términos de las funciones propias del operador energía total. Se pide determinar la probabilidad de observar ciertos valores de la energía total en una medida del sistema.

W15.6 La función de onda normalizada,

$$\Psi(x,t) = \sqrt{\frac{2}{a}}\left[ce^{-iE_1 t/\hbar}\,\text{sen}\left(\frac{\pi x}{a}\right) + de^{-iE_2 t/\hbar}\,\text{sen}\left(\frac{2\pi x}{a}\right)\right]$$

con $|c|^2 + |d|^2 = 1$ es una superposición del estado fundamental y primer estado excitado de la partícula en el pozo infinito. Se efectúan simulaciones para determinar si $\langle E \rangle$, $\langle p \rangle$ y $\langle x \rangle$ son independientes del tiempo para este estado superposición.

CAPÍTULO 16

La partícula en la caja y el mundo real

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

¿Por qué hemos invertido tanto tiempo intentando comprender la partícula mecanocuántica en una caja? La partícula en una caja es un modelo sencillo que podemos usar para explorar conceptos tales como por qué los electrones del core no están implicados en los enlaces químicos, el efecto de estabilización de los electrones π deslocalizados en las moléculas aromáticas y la capacidad de los metales para conducir los electrones. También proporciona un marco para comprender el efecto túnel de las partículas mecanocuánticas a través de (no por encima) barreras y la cuantización del tamaño, los cuales se aplican en pozos cuánticos y puntos cuánticos. ■

16.1 La partícula en un pozo finito

Antes de aplicar el modelo de la partícula en la caja al "mundo real", debemos modificar la caja para hacerla más realista. Esto se hace permitiendo que la caja tenga una profundidad finita. El potencial se define por

$$\begin{aligned} V(x) &= 0, \quad \text{si} \quad a/2 > x > -a/2 \\ V(x) &= V_0, \quad \text{si} \quad x \geq a/2, \ x \leq -a/2 \end{aligned} \tag{16.1}$$

El origen de la coordenada x se ha cambiado de uno de los extremos de la caja (Capítulo 15) al centro de la misma, para simplificar las matemáticas a la hora de resolver la ecuación de Schrödinger. El desplazamiento del origen cambia la forma funcional de las funciones propias de la energía total, como veremos en los problemas del final del capítulo. Sin embargo, no tiene consecuencias físicas y las gráficas de las funciones propias sobreimpuestas al potencial, son idénticas para las dos elecciones del punto $x = 0$.

¿Cómo afecta la profundidad finita del potencial a las funciones propias y valores propios que obtuvimos de la Ecuación de Schrödinger para el potencial de profundidad infinita? Distinguimos dos casos. Para $E > V(x)$ (dentro de la caja), las funciones propias tienen el comportamiento oscilatorio que exhibieron en la caja de profundidad infinita. Sin embargo, como $V_0 < \infty$, la amplitud de las funciones propias no es cero en los extremos de la caja. Para $E < V(x)$ (fuera de la caja), las funciones propias decaen exponencialmente con la distancia a la caja. Estas dos regiones se consideran separadamente. Dentro de la caja, $V(x) = 0$, y

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) \tag{16.2}$$

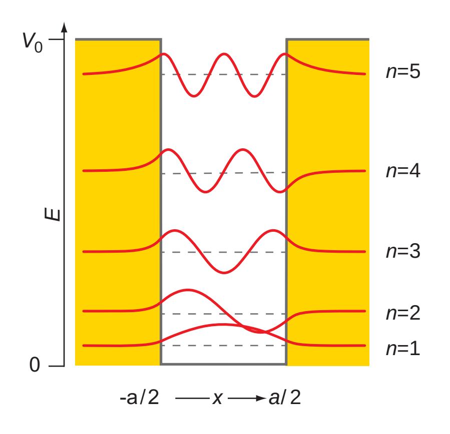


FIGURA 16.1
Se muestran las funciones propias y los niveles de energía permitidos para un elctrón en un pozo de profundidad V_0 = 1.20 × 10^{-18} J y anchura 1.00 × 10^{-9} m.

Fuera de la caja, la ecuación de Schrödinger tiene la forma

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}\psi(x) \tag{16.3}$$

¡La diferencia de signo en el segundo miembro provoca una gran diferencia en las funciones propias! Dentro de la caja, las soluciones tienen la misma forma general discutida en el Capítulo 15, pero fuera de la caja, tienen la forma

$$\psi(x) = A\,e^{-\kappa x} + Be^{+\kappa x} \text{ para } \infty \geq x \geq a/2 \text{ y}$$
$$\psi(x) = A'\,e^{-\kappa x} + B'e^{+\kappa x} \text{ para } -\infty \leq x \leq -a/2 \text{ donde } \kappa = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \tag{16.4}$$

Podemos convencernos de que las funciones de la Ecuación (16.4) son las soluciones correctas de la Ecuación (16.3). Los coeficientes (A, B y A',B') son diferentes en cada cara de la caja. Como $\psi(x)$ debe permanecer finita para valores muy grandes positivos y negativos de x, $B = A' = 0$. Haciendo coincidir las funciones de onda y sus derivadas en los límites de la caja en las tres regiones del potencial, e imponiendo la condición de normalización, la ecuación de Schrödinger se puede resolver para las funciones propias y valores propios del potencial para valores dados de m, a, y V_0. Los detalles de la solución se dejan para los problemas del final de este capítulo. Los niveles de energía permitidos y las correspondientes funciones propias para un potencial de profundidad finita se muestran en la Figura 16.1. Las zonas amarillas corresponden a las regiones prohibidas clásicamente, para las cuales $E_{potencial} > E_{total}$. Como $E_{total} = E_{cinética} + E_{potencial}$, $E_{cinética} < 0$ en la región prohibida clásicamente.



16.1 Funciones propias de la energía y valores propios para un pozo finito

Se hacen claras de forma inmediata dos diferencias importantes en la solución entre las cajas de profundidad finita e infinita. En primer lugar, el potencial sólo tiene un número finito de estados ligados, que son las energías permitidas. El número depende de m, a, y V_0. En segundo lugar, la amplitud de la función de onda no tiende a cero en el borde de la caja. Exploraremos las consecuencias de esta segunda diferencia cuando discutamos el efecto túnel. Como vemos en la Figura 16.2, la caída de la función de onda dentro de la barrera no es la misma para todas las funciones propias: $\psi(x)$ cae más rápidamente con la distancia para el estado más fuertemente ligado ($V_0 >> E$) del potencial y cae más suavemente para el estado ligado menos fuertemente del potencial ($V_0 \sim E$). Podemos comprobar que la Ecuación (16.4) predice este comportamiento. El significado de este resultado se discute en la Sección 16.2.

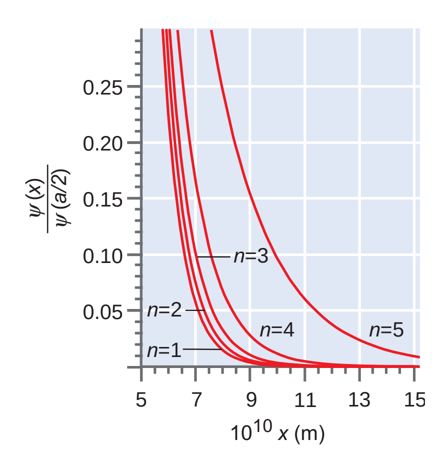


FIGURA 16.2
Disminución de la amplitud de las funciones propias en función de la distancia al centro de la caja. Todas las funciones propias han sido normalizadas al valor unidad en $x = 5 \times 10^{-10}$ m a efectos comparativos.

16.2 Diferencias en el solapamiento entre los electrones de core y los de valencia

La Figura 16.2 muestra que los estados débilmente ligados tienen funciones de onda que penetran apreciablemente en la región fuera de la caja. ¿Cuáles son las consecuencias de este comportamiento? Tomemos este potencial como un modelo elemental de los electrones en un átomo. Los niveles fuertemente ligados corresponden a los **electrones del core** y los débilmente ligados corresponden a los **electrones de valencia**. ¿Qué ocurre cuando un segundo átomo se acerca lo suficiente al primero como para que se forme un enlace químico? El resultado se muestra en la Figura 16.3. En esta figura, la caída de las funciones de onda para los estados débilmente ligados en la caja, es suficientemente gradual para que ambas funciones tengan una amplitud no nula en la región entre las paredes. *Esas funciones tienen un solapamiento significativo*. Nótese que este no es el caso para los niveles fuertemente ligados; estas funciones propias tienen un solapamiento pequeño.

Concluimos que existe una correlación entre el solapamiento no nulo requerido para la formación del enlace químico y la posición del nivel de energía en el potencial. Esta es nuestra primera aplicación del modelo de la partícula en la caja. Proporciona una explicación de por qué los enlaces químicos se producen entre los electrones menos fuertemente ligados, los de valencia y no entre los electrones más fuertemente ligados, los de core. Hablaremos más sobre este asunto cuando se discuta el enlace químico en los Capítulos 23 y 24.

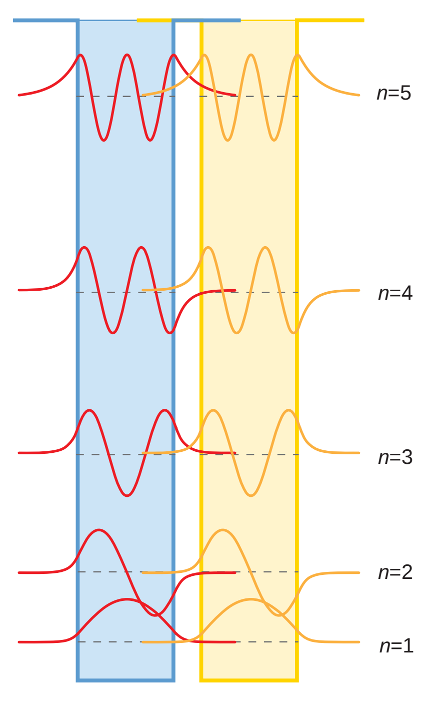


FIGURA 16.3
Solapamiento de las funciones de onda de dos pozos de profundidad finita muy próximos. La escala vertical se ha expandido con relación a la de la Figura 16.1 para ver mejor el solapamiento.

16.3 Los electrones pi en moléculas conjugadas se pueden tratar como si se moviesen libremente en una caja

La absorción de luz por las moléculas, en la parte visible y ultravioleta (UV) del espectro electromagnético, es el resultado de la excitación de los electrones desde los niveles de energía ocupados a los desocupados. Si los electrones están deslocalizados como en una molécula orgánica en una **red de enlaces** π, el máximo del espectro de absorción se desplaza desde el UV al rango visible. Cuanto mayor es el grado de **deslocalización**, más se desplaza el máximo de absorción hacia el extremo rojo del espectro visible. Los niveles de energía para este sistema congujado se pueden describir muy bien con el modelo de la partícula unidimensional en una caja. Se puede usar la serie de colorantes, 1,4-difenil–1,3-butadieno, 1,6-difenil–1,3,5-hexatrieno, y 1,8-difenil–1,3,5,7-octatetraeno, se pueden usar para demostrar que la longitud de onda máxima a la que absorben estas moléculas se puede predecir con una precisión razonable. Estas moléculas constan de una estructura plana con enlaces C–C y C=C alternos y grupos fenilo unidos a los extremos. Los grupos fenilo hacen disminuir la volatilidad de los compuestos. La red de enlaces π no incluye los grupos fenilo, pero incluye la longitud de enlace del grupo carbono–fenilo terminal.

La longitud de onda más larga a la que se absorbe la luz se da cuando uno de los electrones del nivel de energía más alto ocupado pasa al nivel desocupado más bajo. Como muestra la Ecuación (15.17), el espaciado de los niveles de energía depende de la longitud de la red de enlaces π. Para 1,4-difenil–1,3-butadieno, 1,6-difenil–1,3,5-hexatrieno y 1,8-difenil–1,3,5,7-octatetraeno, la máxima longitud de onda a la que tiene lugar la absorción es 345, 375 y 390 nm, respectivamente. A partir de estos datos, y teniendo en cuenta los números cuánticos correspondientes a los niveles más alto ocupado y más bajo desocupado, se puede calcular la longitud de red aparente. Mostramos el cálculo para el 1,6-difenil–1,3,5-hexatrieno, para el que el nivel ocupado más alto corresponde a $n = 3$.

$$a = \sqrt{\frac{(n_f^2 - n_i^2)h^2}{8m\Delta E}} = \sqrt{\frac{(n_f^2 - n_i^2)h\lambda_{\text{máx}}}{8mc}} \tag{16.5}$$

$$= \sqrt{\frac{(4^2 - 3^2)(6.626\times10^{-34}\ \text{J s})(375\times10^{-9}\ \text{m})}{8(9.11\times10^{-31}\ \text{kg})(2.998\times10^{8}\ \text{m s}^{-1})}}$$

$$= 892\ \text{pm}$$

B. D. Anderson [*J. Chemical Education* 74 (1997), 985] ha comparado las longitudes de onda aparente y calculada para cada una de las tres moléculas. Los valores se muestran en la Tabla 16.1. El acuerdo es muy razonable, dada la simplicidad del modelo. Todavía es más importante que el modelo predice correctamente que debido a que λ es proporcional a a^2, las redes de enlaces π más cortas muestran absorción a longitudes de onda más pequeñas. Esta tendencia se confirma experimentalmente.

TABLA 16.1
Longitud de red calculada para moléculas conjugadas

Compuesto	Longitud de red aparente (pm)	Longitud de red calculada (pm)
1,4-Difenil–1,3-butadieno	723	695
1,6-Difenil–1,3,5-hexatrieno	892	973
1,8-Difenil–1,3,5,7-octatetraeno	1030	1251

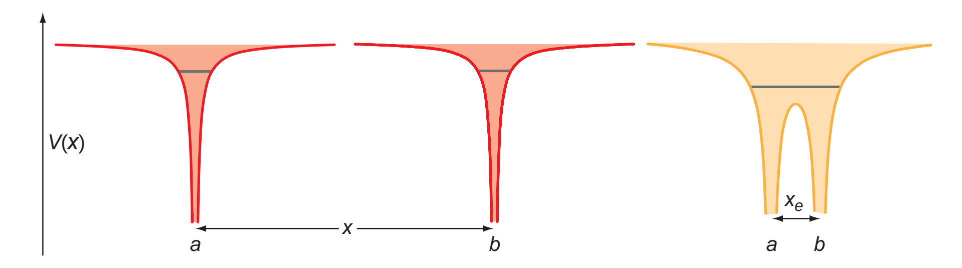


FIGURA 16.4
A grandes distancias, el nivel de valencia de cada átomo de Na está localizado sobre el átomo. Cuando se sitúan suficientemente próximos entre sí, para formar el dímero, la barrera entre ellos baja y el nivel se deslocaliza sobre los dos átomos. La cantidad x_e representa la longitud de enlace del dímero.

Para el 1,6-difenil–1,3,5-hexatrieno en el **estado fundamental**, se supone que el nivel de energía más alto ocupado corresponde a $n = 3$. Esto significa que para un gran número de moléculas habrán muy pocas para las que el nivel $n = 4$ esté ocupado a 300 K. ¿Es razonable esta suposición? Podemos responder a esta pregunta con la ayuda de la distribución de Boltzmann.

La diferencia de energía entre los dos niveles viene dada por

$$\Delta E = \frac{h^2(n_f^2 - n_i^2)}{8ma^2} = \frac{7(6.626\times10^{-34}\ \mathrm{J\,s})^2}{8(9.11\times10^{-31}\ \mathrm{kg})(973\times10^{-12}\ \mathrm{m})^2} = 4.45\times10^{-19}\ \mathrm{J} \quad (16.6)$$

Como hay dos estados cuánticos para cada valor de n, $g_4 = g_3 = 2$. La ratio de población del nivel $n = 4$ al nivel $n = 3$ viene dada por

$$\frac{n_4}{n_3} = \frac{g_4}{g_3} e^{-\Delta E/kT} = \exp\left[-\frac{4.45\times10^{-19}\ \mathrm{J}}{(1.38\times10^{-23}\ \mathrm{J\,K^{-1}})(300\ \mathrm{K})}\right] = 2.1\times10^{-47} \quad (16.7)$$

Por tanto, la transición $n = 3 \rightarrow n = 4$ no se puede conseguir mediante intercambio de energía translacional en colisiones entre moléculas a 300 K y esencialmente todas las moléculas están en el estado electrónico fundamental.

16.4 ¿Por qué el sodio conduce la electricidad y el diamante es un aislante?

Como hemos comentado antes, los electrones de valencia sobre átomos adyacentes de una molécula o sólido pueden tener un solapamiento apreciable. Esto significa que los electrones pueden “saltar” de un átomo al siguiente. Consideremos el Na, que tiene un electrón de valencia por átomo. Si dos átomos de sodio se enlazan para formar un dímero, el nivel de valencia que estaba localizado sobre cada átomo se deslocaliza sobre los dos átomos. Esto se ilustra en la Figura 16.4. Ahora añadimos átomos de sodio adicionales para formar un cristal unidimensional de Na. Un cristal metálico se puede entender como una caja con un potencial periódico corrugado (acanalado) en el fondo. Para ilustrar este modelo, en la Figura 16.5 se muestra el potencial de una disposición periódica unidimensional de Na^+ resultante de los cores atómicos situados en los puntos de red. Debido a que los electrones de valencia del 3*s* del Na pueden saltar de un átomo a otro, se deslocaliza un electrón por átomo sobre la muestra completa del metal. Esto es exactamente el modelo de la partícula en la caja.

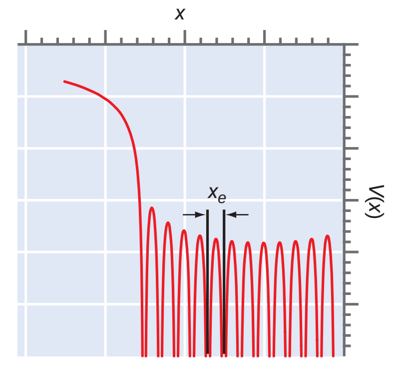


FIGURA 16.5
La energía potencial resultante de una distribución periódica unidimensional de iones Na^+. Un electrón de valencia por átomo de Na está deslocalizado en la caja. La cantidad x_e representa el espaciado de la red.

El potencial de la Figura 16.5 se puede idealizar en una caja como se muestra en la Figura 16.6. Esta caja difiere de las cajas sencillas discutidas anteriormente en dos cosas esenciales. Hay muchos átomos en la cadena atómica en consideración (a grande), de modo que los niveles de energía tienen espaciados muy pequeños. Segundo, en la Figura 16.6 se han incluido los electrones de core localizados. ¿Cuál es el espaciado de los niveles de energía para los electrones deslocalizados en una caja de 1.00 cm de longitud? En la caja tendremos en torno a 2×10^7 átomos. Si cada átomo cede un electrón a la banda, podemos demostrar fácilmente que en el nivel ocupado más alto,

$$E_{n+1} - E_n = \frac{(n+1)^2h^2}{8ma^2} - \frac{n^2h^2}{8ma^2} = \frac{h^2}{8ma^2}(2n+1) = (2n+1)(6.03\times10^{-34}\ \mathrm{J}) \quad (16.8)$$

Este espaciado sólo es $\approx 10^{-6}\ kT$ para $T = 300$ K. Este resultado muestra que el espectro de energía es, esencialmente, continuo. Todas las energías en el rango limitado por el fondo del área en rojo en la Figura 16.6 para bajas energías y la línea de trazos para altas energías son accesibles. Esta

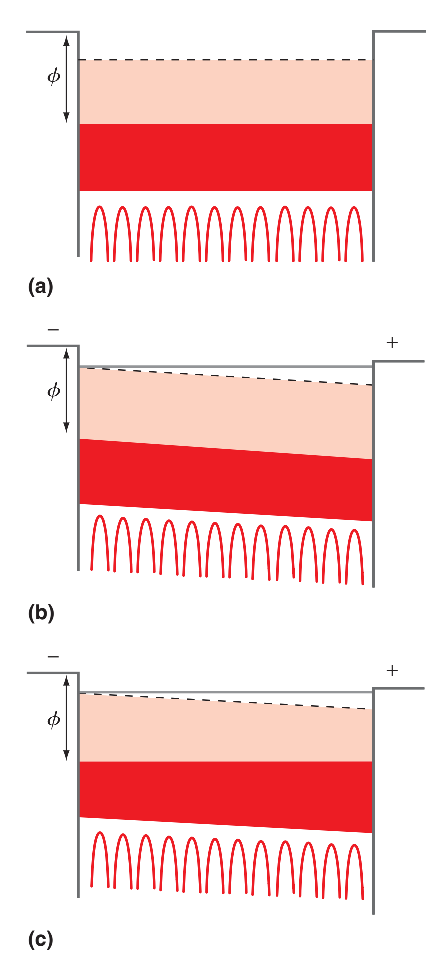


FIGURA 16.6
Idealización de un metal en el modelo de la partícula en una caja. La escala horizontal está muy ampliada para mostrar el potencial periódico. Realmente, caben más de 10^7 átomos en una caja de 1cm de longitud. La banda de rojo muestra el rango de energías ocupado por los electrones de valencia de los átomos individuales. La energía más alta que puede estar ocupada en esta banda se indica por la línea de trazos. La energía necesaria para arrancar un electrón del estado ocupado más alto es la *función de trabajo*, ϕ. (**a**) El metal sin aplicarle un potencial. (**b**) El efecto sobre los niveles de energía de aplicar un campo eléctrico. (**c**) La respuesta del metal al cambio de los niveles de energía inducido por el campo eléctrico. La línea continua fina en la parte superior de la banda en los apartados (b) y (c) indican dónde estaría la energía del nivel más elevado en ausencia de un campo eléctrico.

conjunto de niveles de energía continuos se denomina **banda de energía**. La banda que se muestra en la Figura 16.6a se extiende desde el fondo del área roja hasta la línea de trazos, más allá de la cual no hay niveles de energía permitidos que permitan que la energía se incremente en ΔE. Un intervalo de energía, ΔE, en el que no hay estados permitidos se denomina **salto de banda**. Para el Na, no todos los estados permitidos en la banda están llenos, como se muestra en la Figura 16.6. El rango de energías entre la parte superior del área roja y la línea de trazos corresponde a los estados de la **banda de valencia** sin rellenar. El hecho de que la banda solamente esté parcialmente llena es crítico para que el Na sea un conductor, como explicaremos más tarde.

¿Qué ocurre cuando se aplica un potencial eléctrico entre los dos extremos de la caja? El campo da lugar a un gradiente de energía potencial a lo largo de la caja sobreimpuesto al potencial original, como se muestra en la Figura 16.6b. Los estados desocupados en el lado del metal con el potencial eléctrico más positivo tienen una energía más baja que los estados ocupados con el potencial eléctrico más negativo. Esto favorece energéticamente que los electrones se muevan hacia el extremo de la caja con voltaje más positivo como se muestra en la Figura 16.6c. Este flujo de electrones a través del metal es la corriente que fluye a través del "hilo". Esto ocurre porque el solapamiento de las funciones de onda de los átomos adyacentes da lugar al salto y porque los niveles de energía están tan próximos entre sí que forman un espectro continuo de energía.

¿Qué hace que el diamante sea un **aislante** en esta descripción? Las bandas están separadas entre sí por saltos de bandas, en las que no hay funciones propias permitidas del operador energía total. En el diamante, todos los estados cuánticos en la banda accesible a los electrones de valencia deslocalizados están llenos. En la Figura 16.6, esto supone extender el área roja hasta la línea de trazos. Conforme crece la energía, aparece un intervalo en el que no hay estados permitidos del sistema hasta que se alcanza la siguiente banda de niveles de energía permitidos. Esto significa que, pese a que podríamos dibujar diagramas como los dos dibujos de arriba de la Figura 16.6 para el diamante, el sistema no puede responder como se muestra en el dibujo inferior. No hay estados desocupados en la banda de valencia que se puedan usar para transportar los electrones a través del cristal. Por tanto, el diamante es un aislante. Los **semiconductores** también tienen un salto de banda separando las bandas de valencia totalmente ocupadas de las bandas de valencia vacías. Sin embargo, en semiconductores, el salto de banda es más pequeño que en los aislantes, permitiéndoles hacerse conductores a temperaturas elevadas. La estructura de bandas de los sólidos se discute con más detalle en el Capítulo 25 después de analizar el enlace químico.

16.5 Efecto túnel a través de una barrera

Consideremos una partícula con energía E que está confinada en una caja grande. En esta caja, una barrera de altura V_0 separa dos regiones en las que $E < V_0$. Clásicamente, la partícula no puede pasar a través de la región de la barrera, debido a que no tiene suficiente energía para superar la barrera. Esta situación puede ser muy diferente en Mecánica Cuántica. En la medida en que la partícula que entra en la barrera, ve una energía potencial tal que $V_0 > E$, la función de onda decae exponencialmente con la distancia. Sin embargo, algo sorprendente ocurre si la barrera es fina, entendiendo por ello que $V_0 > E$ se extiende una distancia comparable a la longitud de onda de la partícula. La partícula puede escapar a través de la barrera incluso no teniendo suficiente energía para superar la barrera. Este efecto, que se muestra en la Figura 16.7, se conoce como **efecto túnel**. Aquí describimos brevemente el efecto túnel y dejamos los detalles del cálculo para los problemas del final del capítulo.

Para investigar el efecto túnel, nos fijamos en la región cerca del extremo de la caja. La **caja de profundidad finita** se modifica ensanchándola y haciendo que la barrera tenga un espesor finito en el lado de la derecha. El potencial se describe ahora por

$$\begin{aligned} V(x) &= 0, \quad \text{si } x < 0 \\ V(x) &= V_0, \quad \text{si } 0 \le x \le a \\ V(x) &= 0, \quad \text{si } x > a \end{aligned} \tag{16.9}$$

Las funciones de onda incidentes se muestran a la izquierda de la barrera de la Figura 16.7. Si la **anchura de la barrera**, a, es suficientemente pequeña para que $\psi(x)$ no decaiga a un valor des-

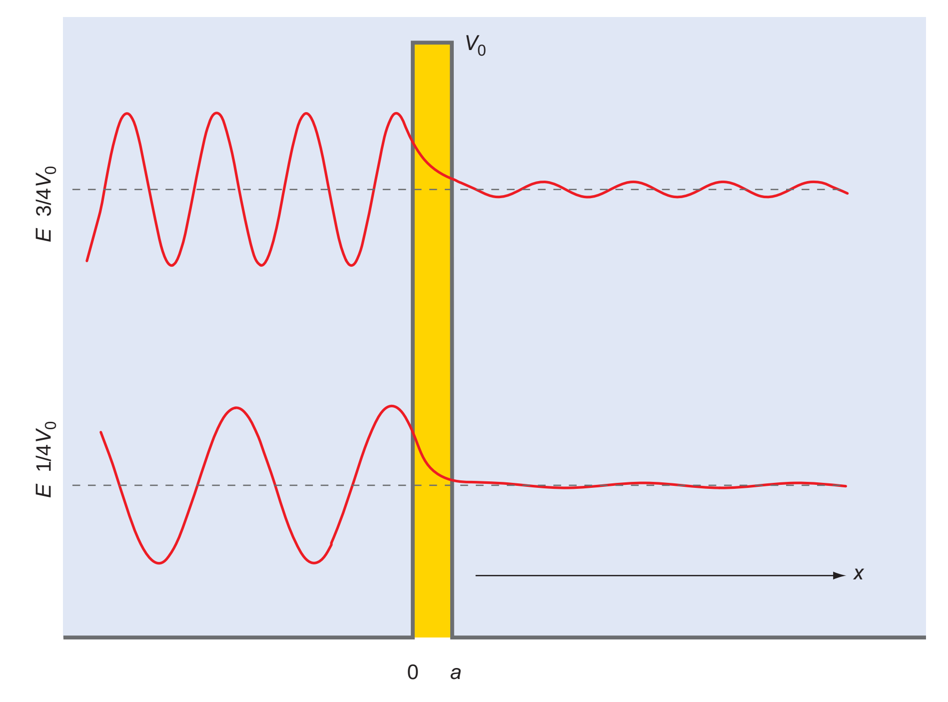


FIGURA 16.7
Ondas correspondientes a la energía indicada que inciden desde la izquierda sobre una barrera de altura $V_0 = 1.60 \times 10^{-19}$ J y anchura 9.00×10^{-10} m.

preciablemente pequeño en $x = $ a, la función de onda en la región $x > a$ tiene una amplitud finita. Debido a que $V(x) = 0$ para $x > a$, la función de onda es una onda que se propaga. Esto significa que la partícula tiene una probabilidad finita de escapar del pozo, pese a que su energía es menor que la altura de la barrera. Se muestra una función de onda decayendo exponencialmente dentro de la barrera y se muestran las funciones de onda incidente y transmitida en las otras dos regiones.



16.2 Efecto túnel a través de una barrera

Vemos que el efecto túnel es mucho más probable para partículas con energías cercanas a la parte superior de la barrera. Esto es una consecuencia directa del grado en el que la función de onda en la barrera cae con la distancia como e^{-kx}, donde $1/k$, es la denominada **longitud de decaimiento**, dada por $\sqrt{\hbar^2/2m(V_0 - E)}$.

16.6 El microscopio de efecto túnel de barrido

Los científicos sabían cómo se aplica el fenómeno del efecto túnel a la luz en condiciones especiales. Sin embargo, no supieron que se aplicaba también a las partículas hasta el advenimiento de la Mecánica Cuántica. A principios de 1980, se usó el efecto túnel de los electrones entre dos sólidos para desarrollar un microscopio de resolución atómica. Por este desarrollo, Gerd Binnig y Heinrich Rohrer recibieron un Premio Nobel por la invención del **microscopio de efecto túnel de barrido** (**STM- s**canning **t**unneling **m**icroscope) en 1986.

El STM permite obtener imágenes de las superficies sólidas con resolución atómica con una complejidad sorprendentemente pequeña. El STM y un instrumento muy relacionado con el mismo llamado microscopio de fuerza atómica se han usado con éxito para estudiar fenómenos con resolución atómica o casi atómica en una amplia variedad de áreas, incluyendo la Química, la Física, la Biología y la Ingeniería. Los elementos esenciales de un STM son un punzón metálico fino y una muestra conductora sobre la que el punzón efectuará el barrido para crear una imagen de la superficie de la muestra. En un STM, la barrera entre estos dos conductores es, usualmente, vacío o aire, y a los electrones se les hace atravesar esta barrera por efecto túnel, como discutiremos mas tarde. Como cabe esperar, la anchura de la barrera debe ser del orden de las dimensiones atómicas para que haya efecto túnel. Los electrones con una energía, típicamente de 5 eV, pueden pasar por efecto túnel desde el punzón metálico a la superficie. Esta energía corresponde a la **función de trabajo,** para una barrera de altura, $V_0 - E$ en la Figura 16.7. La longitud de decaimiento $\sqrt{\hbar^2/2m(V_0 - E)}$ para un electrón tal en la ba-

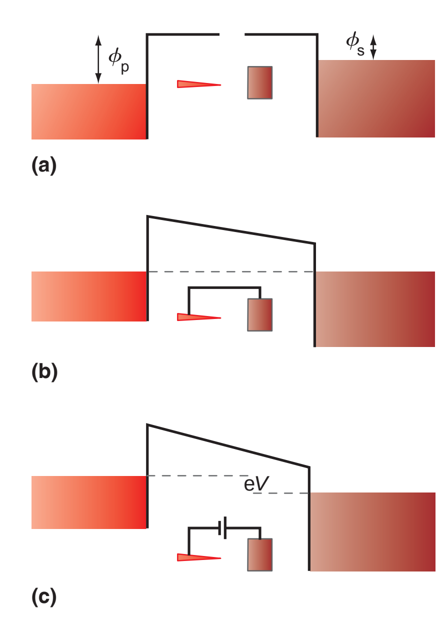


FIGURA 16.8
(**a**) Si el punzón conductor y la superficie se aíslan electrónicamente entre sí, sus diagramas de energía son las líneas de arriba. (**b**) Si están conectados por un hilo de un circuito externo, fluye la carga del material de función de trabajo más baja al material con función de trabajo más alta hasta que los estados ocupados más elevados tengan la misma energía en ambos materiales. (**c**) Aplicando un voltaje V entre los dos materiales, los niveles más altamente ocupados tienen un desplazamiento de energía eV. Esto permite que tenga lugar efecto túnel de izquierda a derecha. Los subíndices p y s se refieren a punzón y a superficie.

rrera, es en torno a 0.1 nm. Por tanto, si el punzón y la muestra se sitúan a un nanometro de distancia, se observará el electrón que pasa por efecto túnel entre ellos.

¿Cómo trabaja el microscopio de efecto túnel de barrido? Abordamos primero los principios de ésta y después el punto de vista práctico. Como la partícula en una caja es un buen modelo de la conducción de electrones en un sólido metálico, el punzón y la superficie pueden representarse por cajas, como se muestra en la Figura 16.8. Por conveniencia, se ha omitido la parte de la caja por debajo de la energía más baja que puede ocuparse por los electrones de conducción y se muestra solamente la parte de la caja inmediatamente adyacente al hueco punzón – muestra. El punzón y la muestra tienen, en general, como se indica, diferentes funciones de trabajo. Si no están conectados por un circuito externo, sus diagramas de energía son las líneas de arriba, como en la Figura 16.8a. Cuando están conectados por un circuito externo, la carga fluye entre el punzón y la muestra, hasta que el nivel más alto ocupado es el mismo en todas partes, como se muestra en la Figura 16.8b

El efecto túnel tiene lugar a energía constante, que en la Figura 16.8 corresponde a la línea de trazos horizontal. Sin embargo, para la configuración mostrada en la Figura 16.8b, no hay estado vacío de la muestra al que pueda acceder un electrón del punzón por efecto túnel. Para que ocurra el efecto túnel, hay que aplicar un pequeño potencial eléctrico (0.01–1 V) entre los dos metales. Esto aumenta el nivel de energía lleno más alto del punzón, con relación al de la muestra. Ahora puede tener lugar el efecto túnel de los electrones del punzón a la muestra, resultando un flujo de corriente neto.

Hasta ahora hemos discutido una unión túnel, no un microscopio. En la Figura 16.9 se muestra cómo funciona un STM en el modo de imagen. Rutinariamente se consigue un radio de curvatura de 100 nm desde el ápice del punzón, mediante deposición electrólítica de una varilla metálica. La muestra puede ser un cristal sencillo cuya estructura se vaya a investigar a escala atómica. En la parte de abajo de la Figura 16.9 se muestra esta unión a escala atómica. No importa lo rugosa que sea la punta ya que un átomo estará más cerca de la superficie que los restantes. A una distancia del hueco del túnel de 0.5 nm, la corriente del efecto túnel disminuye un orden de magnitud por cada 0.1 nm que aumente el hueco. Por tanto, los átomos que están detrás del vértice del punzón darán una contribución despreciable a la corriente del efecto túnel y el punzón, globalmente, actuará como un único átomo para el efecto túnel.

El punzón se monta sobre un escáner tubular segmentado hecho de un material piezoeléctrico que cambia su longitud en respuesta al voltaje aplicado. De esta forma el punzón se puede aproximar mucho a la superficie aplicando un voltaje al tubo piezoeléctrico. Supongamos que hemos situado el punzón en el intervalo de efecto túnel de la superficie. Sobre la escala magnificada mostrada en la Figura 16.9, los átomos individuales del punzón y la superficie se ven con un espaciado punzón–superficie en torno a 0.5 nm. Tengamos en mente que las funciones de onda de los electrones del punzón que sufren efecto túnel con la muestra, decaen rápidamente en la región entre punzón y muestra, como se mostró al principio en la Figura 16.2. Si el final del punzón está directamente sobre un átomo de la superficie, la amplitud de la función de onda será grande para el átomo de la superficie y la corriente por efecto túnel será elevada. Si el final del punzón está entre los átomos de la superficie, las funciones de onda decaerán y la corriente por efecto túnel será pequeña. Para barrer la superficie, se aplican diferentes voltajes a los cuatro electrodos segmentados del tubo piezoeléctrico. Esto permite obtener una imagen topográfica de la superficie. Debido a que la corriente por efecto túnel varía exponencialmente con la distancia punzón–superficie, el microscopio proporciona una sensibilidad muy elevada a los cambios de altura de la superficie, que ocurren a escala atómica.

En esta descripción abreviada, se han pasado por alto algunos detalles. Usualmente la corriente se mantiene constante, cuando el punzón está barriendo la superficie, usando un circuito de realimentación para mantener constante la distancia punzón-superficie. Esto se hace cambiando el voltaje de los electrodos del tubo piezoeléctrico cuando el punzón barre la superficie. Adicionalmente, se requiere un sistema de aislamiento vibracional, para prevenir la caída del punzón sobre la superficie. La Figura 16.10 proporciona un ejemplo del detalle que se puede ver con un microscopio de efecto túnel de barrido. Se ven claramente los planos individuales, que están apilados para conformar el cristal de silicio, así como el cambio de altura de 0.3-nm entre los planos. Los defectos en la estructura cristalina están también claramente resueltos. Los investigadores usan este microscopio en muchas de las nuevas aplicaciones buscandopor comprender la estructura de las superficies sólidas y modificar las superficies átomo a átomo.

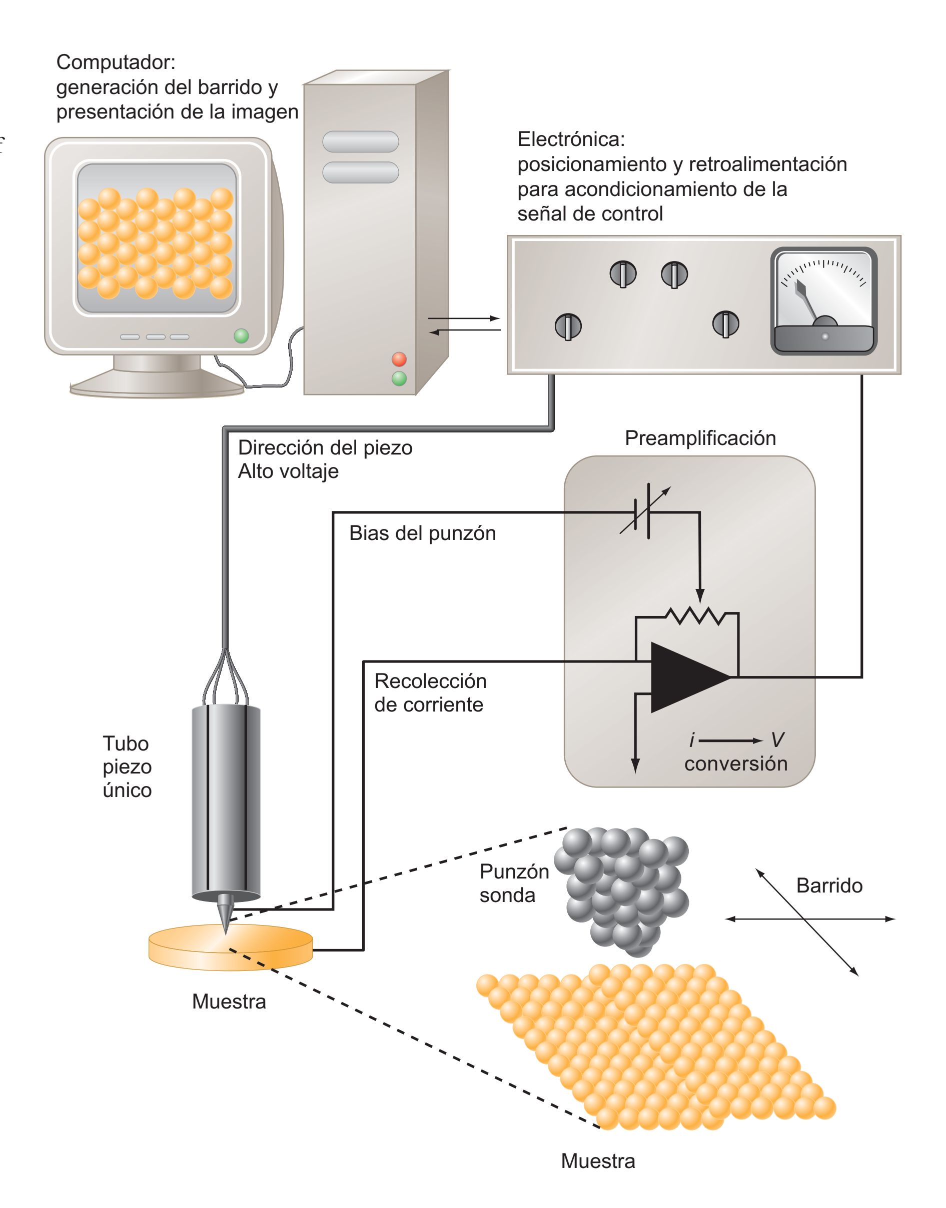


FIGURA 16.9
Representación esquemática de un microscopio de efecto túnel de barrido. [Cortesía de Kevin Johnson, University of Washington thesis, 1991.]

PROBLEMA EJEMPLO 16.1

Como se obtuvo para el pozo de profundidad finita la amplitud de la función de onda decae en la barrera, de acuerdo con $\psi(x) = A\exp[-\sqrt{2m(V_0 - E)/\hbar^2}\, x]$. Este resultado se usará para calcular la sensibilidad del microscopio de efecto túnel de barrido. Suponga que la corriente túnel a través de una berrara de anchura a es proporcional a $|A|^2\exp[-2\sqrt{2m(V_0 - E)/\hbar^2}\, a]$.

a. Si $V_0 - E$ es 4.50 eV, ¿en qué medida será mayor la corriente para un barrera de anchura 0.20 nm que para una de 0.30 nm?

b. Un amigo nos sugiere que un microscopio de efecto túnel de protones sería igualmente efectivo que un microscopio de efecto túnel de electrones. Para una anchura de barrera de 0.20-nm, ¿en qué factor cambia la corriente de efecto túnel si se usan protones en lugar de electrones?

Solución

a. Haciendo los números en la fórmula dada, obtenemos

$$\frac{I(a=2.0\times10^{-10}\ \text{m})}{I(a=3.0\times10^{-10}\ \text{m})}=\exp\left[-2\sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}}(2.0\times10^{-10}\ \text{m}-3.0\times10^{-10}\ \text{m})\right]$$

$$=\exp\left[\begin{array}{l}-2\sqrt{\dfrac{2(9.11\times10^{-31}\ \text{kg})(4.50\ \text{eV})(1.602\times10^{-19}\ \text{J/eV})}{(1.055\times10^{-34}\ \text{J})^2}}\\ \times(-1.0\times10^{-10}\ \text{m})\end{array}\right]$$

$$=8.78$$

Incluso un cambio pequeño de distancia origina un cambio sustancial en la corriente de efecto túnel.

b. Encontramos que la corriente túnel para los protones es apreciablemente más pequeña que para los electrones

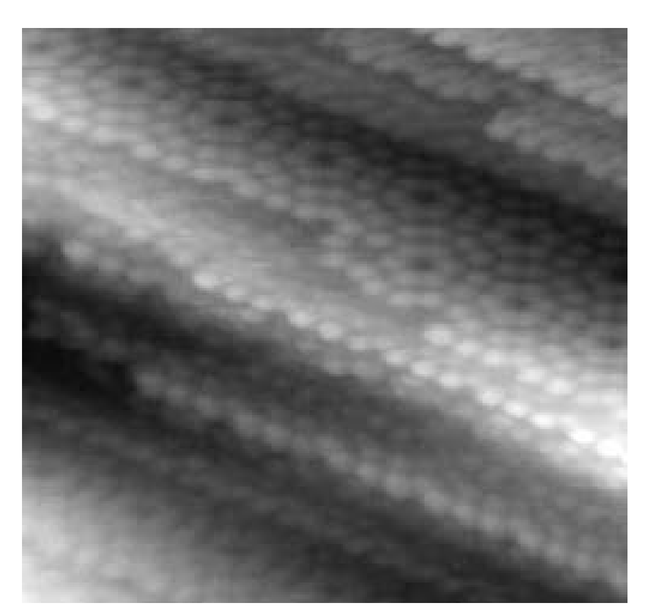
$$\frac{I(protón)}{I(electrón)}=\frac{\exp\left[-2\sqrt{\dfrac{2m_{protón}(V_0-E)}{\hbar^2}}a\right]}{\exp\left[\left[-2\sqrt{\dfrac{2m_{electrón}(V_0-E)}{\hbar^2}}a\right]\right]}$$

$$=\exp\left[-2\sqrt{\frac{2(V_0-E)}{\hbar^2}}\left(\sqrt{m_{protón}}-\sqrt{m_{electrón}}\right)a\right]$$

$$=\exp\left[\begin{array}{l}-2\sqrt{\dfrac{2(4.50\ \text{eV})(1.602\times10^{-19}\ \text{J/eV})}{(1.055\times10^{-34}\ \text{J s})^2}}\left(\begin{array}{l}\sqrt{1.67\times10^{-27}\ \text{kg}}\\ -\sqrt{9.11\times10^{-31}\ \text{kg}}\end{array}\right)\\ \times(2.0\times10^{-10}\ \text{m})\end{array}\right]$$

$$=1.23\times10^{-79}$$

Este resultado no hace muy prometedor el microscopio de efecto túnel de barrido.



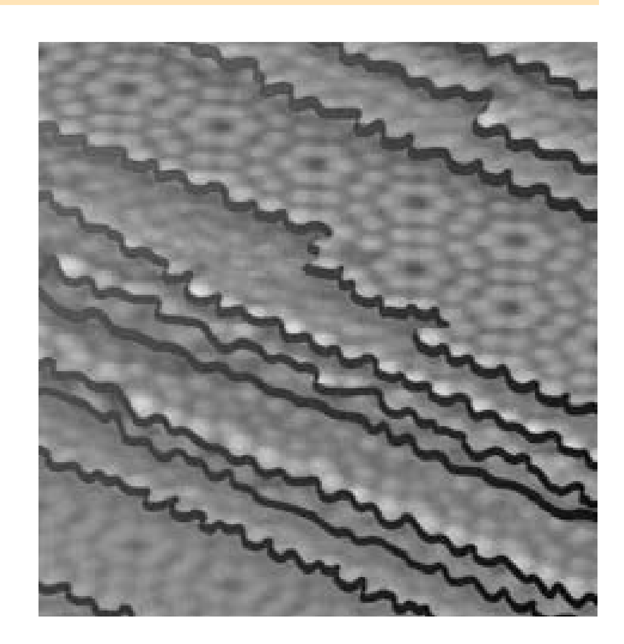
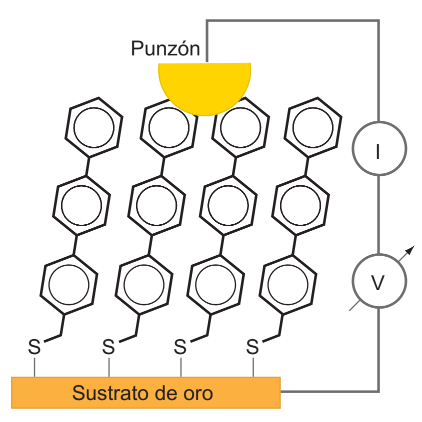


FIGURA 16.10
Imágenes STM de la superficie (111) del Si. La imagen de la izquierda muestra una región de 200×200-nm con una elevada densidad de escalones atómicos, y los puntos claros corresponden a átomos de Si individuales. La imagen de la derecha muestra cómo está relacionada la imagen con la estructura de los planos paralelos del cristal separados por escalones de un átomo de altura. Los bordes de los escalones aparecen como cintas oscuras.



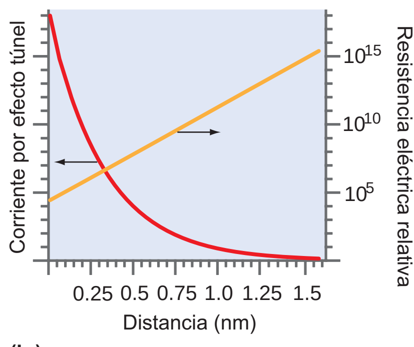


FIGURA 16.11
(**a**) Un punzón de un microscopio de fuerza atómica se sitúa en contacto con una monocapa autoensamblada formada por moléculas de una longitud dada. La corriente eléctrica se mide en función del voltaje aplicado. Esto permite determinar la resistencia eléctrica. (b) Una representación de la resistencia relativa a la de longitud cero, en función de la distancia muestra una caída exponencial. La escala es logarítmica.

El efecto túnel también es importante en el transporte de carga a través de una molécula, como se demuestra en la siguiente discusión. ¿Cómo cabe esperar que dependa la resistencia eléctrica de una molécula única de su longitud? Si el electrón pasa por efecto túnel a través de la molécula, de un extremo al otro, la resistencia crecerá exponencialmente con la longitud. Se espera este comportamiento porque, como discutimos en la Sección 16.1 la función de onda decae exponencialmente con la distancia dentro de la barrera. Por medio de un microscopio de fuerza atómica (muy relacionado con el microscopio de efecto túnel de barrido), se puede medir directamente la dependencia de la resistencia eléctrica de las moléculas con su longitud, como se muestra en la Figura 16.11.

Usando la técnica de autoensamblaje, se crea una disposición ordenada de tioles sobre un sustrato de oro conductor. Se muestra en la Figura 16.11 la orientación vertical que se origina debida a la fuerte interacción entre S y Au, y el orden de largo alcance que se debe a la interacción de repulsión entre una molécula y sus vecinas. Usando las técnicas de posicionamiento discutidas para el STM, se efectúa un contacto eléctrico con la capa adsorbida, usando un punzón afilado, y se mide la corriente en función del voltaje aplicado. Esta medida permite determinar la resistencia eléctrica. Como el punzón está en contacto con más de una molécula, la resistencia medida es de varias moléculas en paralelo. La resistencia eléctrica se mide para moléculas que son idénticas, salvo en su longitud. La resistencia crece exponencialmente con la longitud, mostrando que los electrones deben pasar por efecto túnel a través de la molécula de un extremo al otro.

En un ejemplo de interés químico más directo, se ha mostrado examinando las moléculas (dador)–puente–(aceptor) de diferentes longitudes de puente, que el efecto túnel de los electrones es un mecanismo importante en las reacciones redox. La transferencia de electrones puede inducir reacciones redox, incluso si el dador y el aceptor están separados por ~1 nm. En contraste, las reacciones que requieren la formación de enlace covalente no son efectivas si la pareja de la reactivos están separados esa distancia.

16.7 Efecto túnel en reacciones químicas

La mayor parte de las reacciones químicas son térmicamente activadas; proceden más rápidas conforme aumenta la temperatura de la mezcla de reacción. Este comportamiento es típico de las reacciones en las que se debe superar una barrera de energía para que los reactantes se transformen en productos. A esta barrera nos referimos como **energía de activación** de la reacción. Aumentando la temperatura de los reactivos, la fracción que tiene una energía que excede la energía de activación aumenta, permitiendo que la reacción tenga lugar.

El efecto túnel proporciona otro mecanismo para convertir los reactantes en productos que no requiere un incremento de energía de los reactantes, para que la reacción ocurra. Es bien conocido que las reacciones de transferencia de hidrógeno pueden implicar efecto túnel. Un ejemplo es la reacción $R_1OH + R_2O^- \rightarrow R_2OH + R_1O^-$, donde R_1 y R_2 son dos grupos orgánicos diferentes. La prueba del efecto túnel es, en este caso, sustituir deuterio por hidrógeno. Si la reacción se activa térmicamente, el cambio de la velocidad de reacción es pequeño y se puede atribuir a las diferentes frecuencias de vibración del estado fundamental de los enlaces –OH y –OD (*véase* el Capítulo 19). Sin embargo, si ocurre el efecto túnel, la velocidad disminuye apreciablemente, debido a que la velocidad del efecto túnel depende exponencialmente de la longitud de decaimiento $\sqrt{\hbar^2/2m(V_0 - E)}$. Hasta ahora no se ha tenido en cuenta que el efecto túnel pueda ser importante en átomos pesados tales como C y O. Un trabajo de Zuev y col. [*Science* 299 (2003), 867] muestra que la reacción de expansión del anillo, descrita en la Figura 16.12 ¡es más rápida que la velocidad de la térmicamente activada en un factor de 10^{152} a 10 K! Este aumento se debe al camino del efecto túnel. Como la velocidad del efecto depende exponencialmente del producto $-2m(V_0 - E)$, el efecto túnel de los átomos pesados sólo es apreciable si $(V_0 - E)$ es muy pequeño. Sin embargo, en muchas reacciones, particularmente en el campo de la catálisis química y la enzimología, esta condición se cumple.

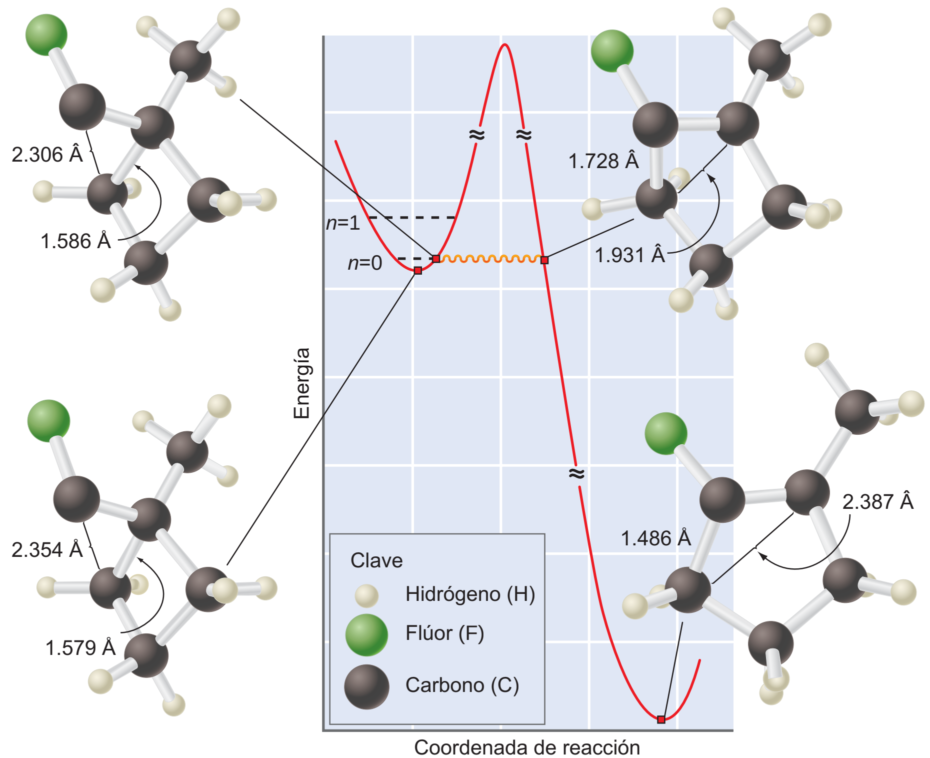


FIGURA 16.12
Se muestra la estructura de cuatro especies, a lo largo del camino de reacción, desde los reactivos a los productos, junto al diagrama de energía esquemático. La reacción ocurre sin remontar la barrera, sino pasando a través de ella por efecto túnel, a la energía indicada por la línea ondulada. [Adaptado con permiso de Science and Wes Borden, University of Washington. Copyright

SUPLEMENTO

16.8 Pozos cuánticos y puntos cuánticos

Del mismo modo que no todos los átomos tienen la misma energía de ionización, no todos los sólidos tienen la misma función de trabajo. La anchura y la posición energética de las bandas de los estados permitidos no son tampoco los mismos. Estos factores se pueden usar para diseñar algunos dispositivos muy útiles. Un buen ejemplo es un dispositivo denominado **estructura de pozo cuántico**. El arseniuro de galio es un semiconductor ampliamente usado en aplicaciones de microelectrónica. $Al_{\alpha}Ga_{1-\alpha}As$ es una aleación de substitución en la que algunos átomos de Ga se reemplazan por átomos de Al. Se puede combinar con GaAs para formar **heteroestructuras** cristalinas que constan de capas alternantes de GaAs y $Al_{\alpha}Ga_{1-\alpha}As$. Las dos sustancias son semiconductores que, como los aislantes, tienen una banda de energía totalmente ocupada, que proviene de sus electrones de valencia. La banda totalmente ocupada se refiere como banda de valencia. Conforme la energía aumenta, aparece un salto de banda que no tiene estados, seguida de una banda vacía que puede ser ocupada por electrones, llamada **banda de conducción**. Sin embargo, en el cristal eléctricamente neutro solamente hay suficientes electrones para llenar la banda de valencia. Esto es análogo al átomo de H en el que el estado 1s está ocupado y el estado 2*s* está vacío. Esta estructura de bandas se muestra en la Figura 16.13.

Por medio de una técnica llamada epitaxia de haces moleculares en la que los matrerales se evaporan lentamente sobre un cristal que crece bajo presiones extremadamente bajas, se puede hacer crecer una estructura cristalina en la que una capa de 0.1– a 1-nm de GaAs se sitúa en sandwich entre dos capas de $Al_{\alpha}Ga_{1-\alpha}As$, macroscópicamente gruesas (varios micrometros). Esta heteroestructura se muestra a la izquierda de la Figura 16.14. Cuando esta capa de GaAs se considera como una caja tridimensional (3D), tiene los niveles de energía que dependen de tres números cuánticos, porque este es un problema 3D :

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_z^2 + n_y^2}{b^2} + \frac{n_x^2}{a^2}\right) \tag{16.10}$$

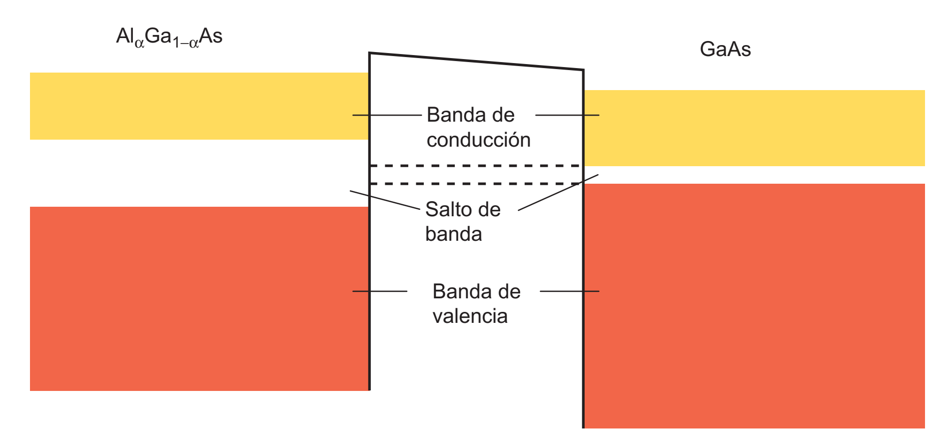


FIGURA 16.13
Representación esquemática de las posiciones relativas de las bandas de GaAs y $Al_{\alpha}Ga_{1-\alpha}As$, conectadas a un circuito externo, como en la Figura 16.8b (no está a escala). Nótese que el menor salto de banda de GaAs, se alinea con el centro del mayor salto de banda de $Al_{\alpha}Ga_{1-\alpha}As$.

La longitud b es del orden de 1000 nm, mientras que a vale de 1 a 10 nm. Por tanto, el espectro de energía es esencialmente continuo en n_z y n_y, pero discreto en n_x. ¿Qué aspecto tiene la región del salto de banda en una estructura de cajas alternas de este tipo? Esto se puede deducir de la Figura 16.13 y se muestra en la Figura 16.14.

En esta capa muy fina de GaAs, la banda de conducción vacía tiene estados de energía más bajos en la región de GaAs que en cualquier otro lugar de la heteroestructura. Las capas de $Al_{\alpha}Ga_{1-\alpha}As$ tienen dimensiones microscópicas en las tres direcciones, de forma que la partícula en los estados de la caja tiene un espectro de energía continuo. Por contra, la capa de GaAs tiene dimensiones paralelas a la capa relativamente grandes, pero dimensiones de escala atómica a lo largo de la dirección x perpendicular a la interfase entre las sustancias. Según esta dirección, las condiciones de cuantización son las esperadas para una partícula en un pozo finito, dando lugar a niveles de energía discretos, como los mostrados en la Figura 16.14. Según las otras dos direcciones, el espectro de niveles de energía es continuo. Eligiendo esta inusual geometría para la caja, el sistema tiene un espectro de energía continuo según las direcciones y y z, y un espectro de energía discreto según la dirección x. Como discutiremos más tarde, es posible sintonizar selectivamente el espectro de energía discreto.

Esta es, ciertamente, una estructura nueva y es, además, útil porque puede hacerse funcionar como un láser muy eficiente. En el estado fundamental, la banda de valencia está totalmente ocupada y la banda de conducción está vacía. La energía de excitación más baja desde la banda de valencia a la banda de conducción depende de la capa de GaAs. Por tanto, es posible excitar eficientemente esas transiciones poniendo una cantidad de energía en el sistema que sea igual o mayor que la energía del salto de banda del GaAs, pero menos que la energía del salto de banda del $Al_{\alpha}Ga_{1-\alpha}As$. Cuando el sistema decae al estado fundamental, se emite un fotón

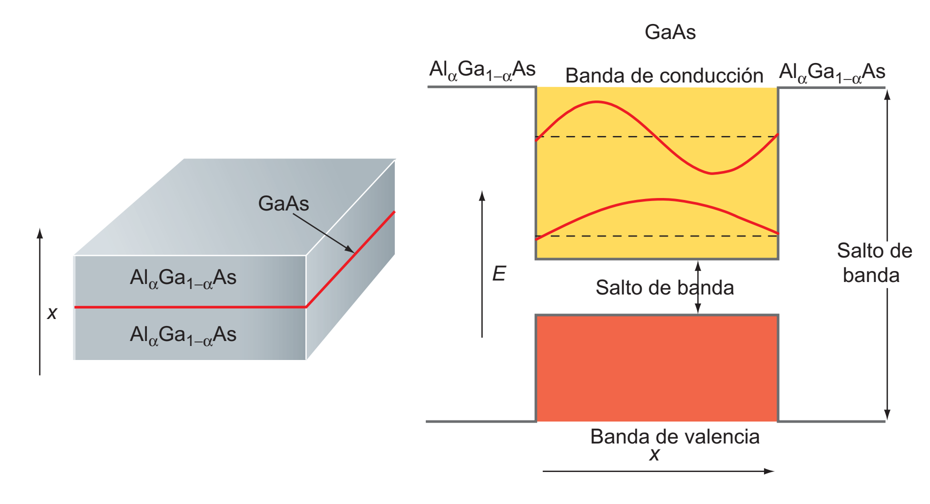


FIGURA 16.14
Descripción esquemática de la heteroestructura (izquierda) y la estructura de la banda y del salto de banda en la vecindad inmediata de la capa de GaAs (derecha). No está a escala.

con frecuentia $\nu = \Delta E/h$, en el que ΔE es la diferencia de energía entre el nivel de energía excitado en la conducción y los estados vacíos de la banda de valencia. Un láser de este tipo tiene dos ventajas sobre los láseres de estado sólido más convencionales. La primera es que tales láseres pueden ser muy eficientes produciendo fotones. La segunda es que los niveles de energía en la capa de GaAs se pueden cambiar variando el espesor de las capas, como predice la Ecuación (16.10). Esto permite sintonizar la frecuencia del láser en un intervalo limitado. Los dispositivos basados en los principios esbozados aquí se denominan dispositivos de pozo cuántico.

La técnica usada para fabricar heteroestructuras como las que acabamos de discutir es la epitaxia por haces moleculares (MBE-Molecular Beam Epitaxy). Debido a que los materiales se deben depositar a muy alto vacío, la MBE es una técnica costosa. Nuevas técnicas que implican la cristalización de tamaño controlado en disolución, ofrecen una forma menos costosa de sintetizar partículas a nanoescala. Tales técnicas pueden producir partículas esféricas cristalinas de compuestos semiconductores, tales como CdSe con diámetros uniformes en el rango de 1 a 10 nm. Esto hace que los niveles de energía estén cuantizados en las tres direcciones y abre nuevas posibilidades para esas estructuras, que se denominan **puntos cuánticos**. Los puntos cuánticos tienen una energía de salto de banda que depende fuertemente de su diámetro, por las razones discutidas anteriormente. Los puntos cuánticos tienen varias aplicaciones que están en fase de desarrollo. Podrían usarse para amplificar señales eléctricas acopladas, actualmente basadas en la conducción por transporte de carga en semiconductores de amplificación de luz, en una aplicación conocida como optoelectrónica. Adicionalmente, las dimensiones reducidas de los puntos cuánticos utilizados como láseres de longitud de onda sintonizable les permite integrarlos en la microelectrónica convencional basada en silicio.

Los puntos cuánticos se usan actualmente en los métodos bioanalíticos. En este contexto, tienen la siguiente propiedad útil: si se irradian los puntos cuánticos con luz, con energía del fotón mayor que el salto de banda, pueden emitir radiación característica de la energía del salto de banda, en un proceso denominado fluoresencia que se discutirá en el Capítulo 26. Por ejemplo, puntos cuánticos de 2 nm de diámetro de CdSe emiten luz verde por fluorescencia, mientras que puntos cuánticos de 5 nm de diámetro emiten luz roja. La utilidad de estos puntos cuánticos es su capacidad de actuar como marcadores en sustratos de interés biológico, tales como las proteínas, como se muestra en la Figura 16.15. Funcionalizando tales puntos cuánticos con una capa molecular apropiada, pueden hacerse solubles en disoluciones acuosas y adosadas a la proteína de interés.

El siguiente ejemplo ilustra la utilidad de una proteína con una marca fluorescente. Después de permitir que la proteína marcada entre en una célula y se una a sus receptores, la célula se ilumina con luz y los puntos cuánticos actúan como fuentes puntuales de luz fluorescente cuya localización puede verse usando microscopía óptica. Debido a que la luz

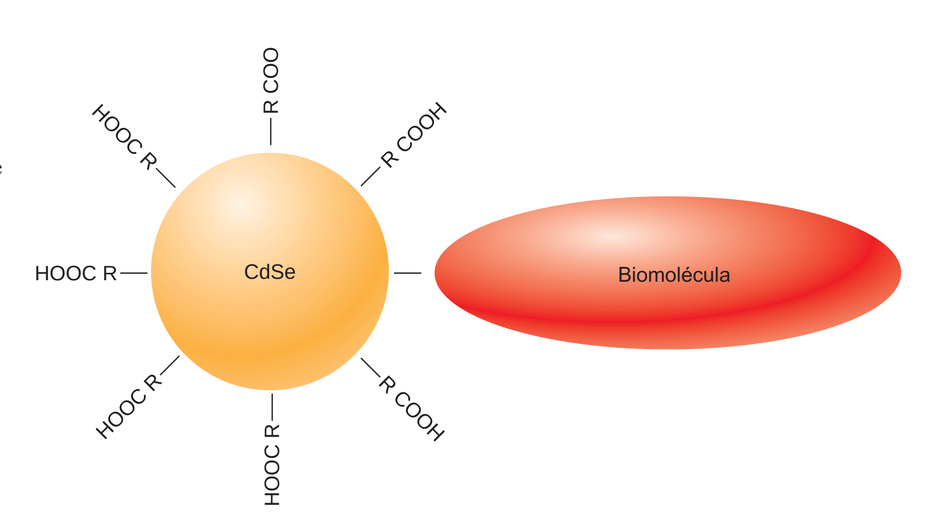


FIGURA 16.15
Un punto cuántico de CdSe puede hacerse soluble en una disolución acuosa envolviéndolo con una única capa molecular de un ácido orgánico. Cuando se une a una biomolécula de interés, se puede usar como marcador fluorescente para localizar la biomolécula cuando ésta se ha unido a un receptor en un entorno heterogéneo, tal como una célula.

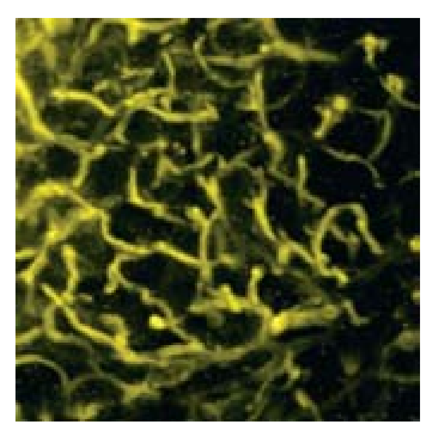


FIGURA 16.16
Esta imagen de 160 μm × 160 μm se obtuvo proyectando la estructura capilar en un especimen de 250 μm de espesor de tejido adiposo de la piel de un ratón vivo, usando puntos cuánticos de CdSe que fluorescen a 550 nm. [Reproducido con permiso de Larson y col., *Science*, Vol 300, 30 Mayo 2003, © 2003 American Association for the Advancement of Science.]

empleada ara la excitación y la luz fluorescente tienen diferentes longitudes de onda, es fácil distinguirlas usando filtros ópticos. La misma longitud de onda de excitación se puede usar para puntos cuánticos de diferentes tamaños, de forma que se pueden explorar simultáneamente diferentes combinaciones de ligando–receptor, si los ligandos individuales están unidos a puntos cuánticos de diferente diámetro. Podría parecer que el número posible de marcadores fluorescentes diferentes está limitado por el solapamiento de las longitudes de onda a las que fluorescen. Sin embargo, también se pueden unir diferentes combinaciones de unos pocos puntos cuánticos a una proteína, creando un código de barras. Por ejemplo, la distribución de la intensidad frente a la longitud de onda de la señal fluorescente de una proteína marcada a la que se han unido dos puntos cuánticos de 1nm, uno de 3 nm y dos de 5 nm, es diferente de cualqier otra de las posibles permutaciones de cinco puntos cuánticos. Este método de análisis, que está basado en la cuantización por tamaño, ofrece nuevas técnicas analíticas para medir la distribución espacial de las moléculas en entornos biológicos intrinsecamente inhomogéneos.

Debido a que un punto cuántico absorbe fuertemente en un amplio rango de longitudes de onda, se puede usar como fuente de luz interna para ver el interior de especímenes semitransparentes. La Figura 16.16 muestra una imagen obtenida proyectando sobre un plano la estructura capilar en un especimen de 250 μm de espesor de tejido adiposo en la piel de un ratón vivo [Larson et al., *Science* 300 (2003), 1434]. Además, pueden observarse directamente en estos experimentos la velocidad de flujo de la sangre y las diferencias en la presión sistólica y diastólica. No es posible obtener tales imágenes con técnicas basadas en rayos X, debido a la ausencia de mecanismos de contraste.

Vocabulario

aislante
anchura de la barrera
banda de conducción
banda de energía
banda de valencia
caja de profundidad finita
conductor
deslocalización
efecto túnel
electrones de core
electrones de valencia
energía de activiación
estado fundamental
estructura de pozo cuántico
función de trabajo
heteroestructura
longitud de decaimiento
microscopio de efecto túnel de barrido (STM)
punto cuántico
red de enlaces pi
salto de banda
solapamiento de las funciones de onda
semiconductor

Cuestiones sobre conceptos

Q16.1 ¿Por qué deben tener el mismo valor en el límite las amplitudes de las funciones propias de la energía en la caja de profundidad finita y en regiones adjuntas a la barrera?

Q16.2 ¿Por qué deben tener el mismo valor en el límite las amplitudes de las primeras derivadas de las funciones propias de la energía en la caja de profundidad finita y en las regiones adjuntas de la barrera?

Q16.3 La amplitud de la onda en la cara derecha de la barrera en la Figura 16.7 es mucho más pequeña que la de la onda incidente sobre la barrera. ¿Qué ocurre en el "resto de la onda"?

Q16.4 El solapamiento entre las funciones de onda puede ser constructivo o destructivo, al igual que las ondas. ¿Se puede distinguir entre solapamiento constructivo y destructivo para los diferentes niveles de energía de la Figura 16.3?

Q16.5 Vuelva a dibujar la Figura 16.6 para un aislante.

Q16.6 Explique, sin usar ecuaciones, por qué el efecto túnel es más probable para la partícula con $E = 3/4V_0$ que con $E = 1/4V_0$ en la Figura 16.7.

Q16.7 ¿Por qué es necesario aplicar un voltaje bias entre el punzón y la superficie en un microscopio de efecto túnel de barrido?

Q16.8 Un STM se puede hacer operar también en un modo en el que los electrones pasan por efecto túnel desde la superficie al punzón. Use la Figura 16.8 para explicar cómo se podría cambiar el dispositivo experimental para revertir la corriente túnel.

Q16.9 Explique cómo se pueden usar los puntos cuánticos de tamaño cuantizado, para crear una proteina con un código de barras que pueda leerse usando luz.

Q16.10 ¿Por qué es necesario funcionalizar los puntos cuánticos de CdSe con grupos tales como ácidos orgánicos para hacerlos útiles para aplicaciones bioanalíticas?

Problemas

P16.1 En este problema, obtenemos las funciones propias y los valores propios de la energía total para un electrón en una caja de profundidad finita. Abordamos primero el cálculo de los parámetros de la caja usados en la Figura 16.1. Llevaremos luego a cabo el cálculo para una serie de parámetros diferentes.

Describimos el potencial de esta forma:

$$V(x) = V_0 \quad \text{si} \quad x \leq -\frac{a}{2} \qquad \text{Región I}$$

$$V(x) = 0 \quad \text{si} \quad -\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2} \qquad \text{Región II}$$

$$V(x) = V_0 \quad \text{si} \quad x \geq \frac{a}{2} \qquad \text{Región III}$$

Las funciones propias deben tener la siguiente forma en estas tres regiones:

$$\psi(x) = B\exp\left[+\sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}\,x\right] + B'\exp\left[-\sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}\,x\right]$$
$$= Be^{+\kappa x} + B'e^{-\kappa x} \qquad \text{Región I}$$

$$\psi(x) = C\,\text{sen}\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\,x + D\cos\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\,x$$
$$= C\,\text{sen}\,kx + D\cos kx \qquad \text{Región II}$$

$$\psi(x) = A\exp\left[-\sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}\,x\right] + A'\exp\left[+\sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}\,x\right]$$
$$= A\,e^{-\kappa x} + A'\,e^{+\kappa x} \qquad \text{Región III}$$

De este modo las funciones de onda permanecen finitas para valores grandes de x, positivos y negativos, $A' = B' = 0$. Se debe satisfacer, también, una condición adicional. Para obtener soluciones físicamente significativas para las funciones propias, las funciones de onda en las regiones separadas deben tener la misma amplitud y derivadas para los valores de $x = a/2$ y $x = -a/2$ que limitan las regiones. Esto restringe los posibles valores de los coeficientes A, B, C y D. Demuestre que aplicando estas condiciones se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$B\,e^{-\kappa(a/2)} = -C\,\text{sen}\,k\frac{a}{2} + D\cos k\frac{a}{2}$$

$$B\kappa e^{-\kappa(a/2)} = C\,k\cos k\frac{a}{2} + D\,k\,\text{sen}\,k\frac{a}{2}$$

$$A\,e^{-\kappa(a/2)} = C\,\text{sen}\,k\frac{a}{2} + D\cos k\frac{a}{2}$$

$$-A\kappa e^{-\kappa(a/2)} = C\,k\cos k\frac{a}{2} - D\,k\,\text{sen}\,k\frac{a}{2}$$

Estos dos pares de ecuaciones difieren en el segundo miembro sólo por el signo de un término. Podemos obtener un conjunto de ecuaciones que contienen un número menor de coeficientes sumando y restando cada par de ecuaciones, para dar

$$(A+B)e^{-\kappa(a/2)} = 2D\cos\left(k\frac{a}{2}\right)$$

$$(A-B)e^{-\kappa(a/2)} = 2C\,\text{sen}\left(k\frac{a}{2}\right)$$

$$(A+B)\kappa e^{-\kappa(a/2)} = 2D\,k\,\text{sen}\left(k\frac{a}{2}\right)$$

$$-(A-B)\kappa e^{-\kappa(a/2)} = 2C\,k\cos\left(k\frac{a}{2}\right)$$

Notemos aquí que dividiendo las ecuaciones de cada pareja, se pueden eliminar los coeficientes para dar

$$\kappa = k\tan\left(k\frac{a}{2}\right) \quad \text{o} \quad \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\tan\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\,\frac{a}{2}\right) \quad \text{y}$$

$$-\kappa = k\,\text{cotan}\left(k\frac{a}{2}\right) \quad \text{o} \quad -\sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\cot\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\,\frac{a}{2}\right)$$

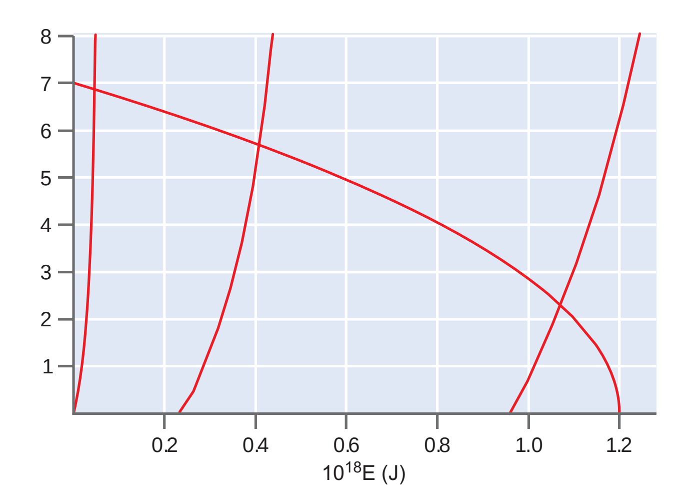
Multiplicando ambos miembros de estas ecuaciones por $a/2$ obtenemos parámetros adimensionales, y las ecuaciones finales son

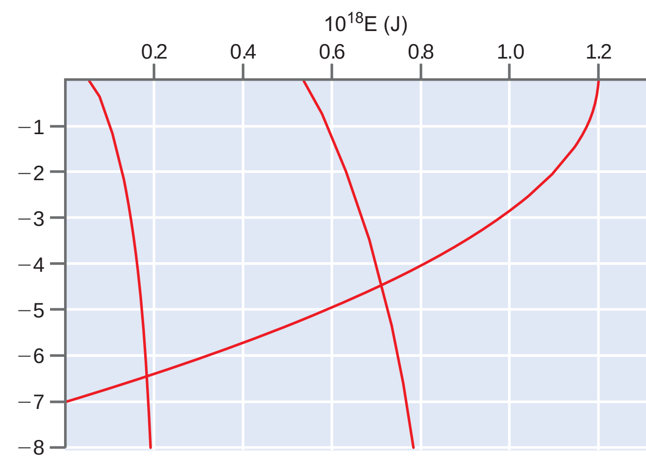
$$\sqrt{\frac{m(V_0 - E)a^2}{2\hbar^2}} = \sqrt{\frac{mEa^2}{2\hbar^2}}\tan\sqrt{\frac{mEa^2}{2\hbar^2}} \quad \text{y}$$

$$-\sqrt{\frac{m(V_0 - E)a^2}{2\hbar^2}} = \sqrt{\frac{mEa^2}{2\hbar^2}}\cot\sqrt{\frac{mEa^2}{2\hbar^2}}$$

Los valores de energía permitidos E deben satisfacer esas ecuaciones. Se pueden obtener representando los dos miembros de cada ecuación frente a E. Las intersecciones de las dos curvas son los valores propios de las energías permitidas. Para los parámetros de la

cabecera de la Figura 16.1, $V_0 = 1.20 \times 10^{-18}$ J y $a = 1.00 \times 10^{-9}$ m, se obtienen las dos gráficas siguientes:





Los cinco niveles de energía permitidos están en 4.61×10^{-20}, 4.09×10^{-19}, y 1.07×10^{-18} J (figura de arriba), y 1.84×10^{-19} y 7.13×10^{-19} J (figura de abajo).

a. Dados esos valores, calcule λ para cada nivel de energía. ¿Es todavía válida la relación $\lambda = 2a/n$ (para n entero) que proviene de los cálculos de la caja de profundidad infinita? Compare los valores de λ con los correspondientes niveles de energía de la caja de profundidad infinita. Explique el por qué de las diferencias.

b. Repita este cálculo para $V_0 = 5.00 \times 10^{-19}$ J y $a = 0.900 \times 10^{-9}$ m. ¿Cree que habrán menos o más estados ligados que para el problema que acabamos de resolver? ¿Cuántos niveles de energía permitidos hay para esta profundidad de pozo y cuál es la energía correspondiente a cada nivel?

P16.2 Para la red π del β-caroteno, modelado usando la partícula en la caja, la densidad de probabilidad dependiente de la posición para encontrar 1 de los 22 electrones, viene dada por

$$P_n(x) = |\psi_n(x)|^2 = \frac{2}{a}\text{sen}^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

El número cuántico n de esta ecuación está determinado por el nivel de energía del electrón bajo consideración. Como hemos visto en el Capítulo 15, esta función depende fuertemente de la posición. La cuestión a resolver en este problema es la siguiente: ¿Cabría esperar que la densidad de probabilidad total, definida por $P_{total}(x) = \sum_n |\psi_n(x)|^2$ dependa fuertemente de la posición? La suma se extiende sobre todos los electrones en la red π.

a. Usando la longitud de caja $a = 29.0$ calcule la densidad de probabilidad total $P_{total}(x) = \sum_n |\psi_n(x)|^2$ y represente el resultado en función de x. ¿Tiene el mismo valor de $P_{total}(x)$ cerca del extremo y en la mitad de la molécula?

b. Determine $\Delta P_{total}(x)/\langle P_{total}(x)\rangle$, donde $\Delta P_{total}(x)$ es la amplitud pico a pico de $P_{total}(x)$ en el intervalo entre 12.0 y 16.0 nm.

c. Compare el resultado de la parte (b) con el que se obtendría para un electrón en el nivel de energía más alto ocupado.

d. ¿Qué valor esperaríamos para $P_{total}(x)$ si los electrones estuvieran uniformemente distribuidos en la molécula? ¿Cómo es este resultado con respecto al de la parte (a)?

P16.3 Calcule los niveles de energía de la red π del butadieno,C_4H_6, usando el modelo de la partícula en la caja. Para calcular la longitud de la caja, suponemos que la molécula es lineal y usamos los valores 135 y 154 pm para los enlaces C=C y C–C. ¿Cuál es la longitud requerida para inducir una transición desde el estado fundamental al primer estado excitado? ¿Cómo se compara con respecto al valor observado experimentalmente de 290 nm? ¿Qué sugiere la comparación hecha acerca de la estimación de la longitud de la red π sumando las longitudes de enlace de esta molécula?

P16.4 Calcule los niveles de energía de la red π en el octatetraeno, C_8H_{10}, usando el modelo de la partícula en la caja. Para calcular la longitud de la caja, suponemos que la molécula es lineal y usamos los valores 135 y 154 pm para los enlaces C=C y C–C. ¿Cuál es la longitud de onda de la luz requerida para inducir una transición desde el estado fundamental al primer estado excitado?

P16.5 Los semiconductores pueden llegar a a ser conductores si su temperatura se eleva lo suficiente para poblar la banda de conducción (vacía) desde los niveles más altos ocupados de la banda de valencia. La razón de las poblaciones del nivel más alto de la banda de conducción y el nivel más bajo de la banda de conducción es

$$\frac{n_{conducción}}{n_{valencia}} = \frac{g_{conducción}}{g_{valencia}} e^{-\Delta E/kT}$$

donde ΔE es el salto de banda, que es 1.12 eV para el Si y 5.5 eV para el diamante. Suponga, por simplicidad, que la razón de las degeneraciones es uno y que el semiconductor se hace suficientemente conductor cuando

$$\frac{n_{conducción}}{n_{valencia}} = 5.5\times10^{-7}$$

¿A qué temperaturas se harán suficientemente conductores el silicio y el diamante? Dado que la forma más estable del carbono a presiones normales es el grafito, que sublima cerca de 3700 K, ¿se puede calentar suficientemente el diamante para hacerlo conductor y que no sublime?

P16.6 En este problema,calcularemos la probabilidad de transmisión a través de la barrera ilustrada en la Figura 16.7. Primero veamos la matemáticas que llevan a la solución. Después lrealizaremos los cálculos.

El dominio en el que se lleva a cabo el cálculo se divide en tres regiones para las que los potenciales son

$$V(x) = 0 \quad \text{si} \quad x \leq 0 \qquad \text{Región I}$$
$$V(x) = V_0 \quad \text{si} \quad 0 < x < a \qquad \text{Región II}$$
$$V(x) = 0 \quad \text{si} \quad x \geq a \qquad \text{Región III}$$

Si $E < V_0$ las funciones de onda deben tener la siguiente forma en las tres regiones

$$\psi(x) = A\exp\left[+i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\,x\right] + B\exp\left[-i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\,x\right]$$
$$= Ae^{+ikx} + Be^{-ikx} \qquad \text{Región I}$$
$$\psi(x) = C\exp\left[-\sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}}\,x\right] + D\exp\left[+\sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}}\,x\right]$$
$$= Ce^{-\kappa x} + De^{+\kappa x} \qquad \text{Región II}$$
$$\psi(x) = F\exp\left[+i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\,x\right] + G\exp\left[-i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\,x\right]$$
$$= Fe^{+ikx} + Ge^{-ikx} \qquad \text{Región III}$$

Suponga que la onda se aproxima a la barrera desde la dirección x negativa. El coeficiente A no puede ser igual a cero porque $Ae^{+i\sqrt{(2mE/\hbar^2)}\,x}$ representa la reflexión en la barrera. Sin embargo, G se puede igualar a cero porque no hay onda incidente sobre la barrera desde la dirección x positiva.

a. Las funciones de onda y sus derivadas deben ser continuas en $x = 0$ y $x = a$. Demuestre que los coeficientes deben satisfacer las siguientes condiciones:

$$A + B = C + D \qquad Ce^{-\kappa a} + De^{+\kappa a} = Fe^{+ika}$$
$$A - B = -\frac{i\kappa}{k}(-C + D) \qquad -Ce^{-\kappa a} + De^{+\kappa a} = \frac{i\kappa}{k}Fe^{+}$$

b. Debido a que la probabilidad de transición viene dada por $|F/A|^2$, es útil manipular estas ecuaciones para obtener una relación entre F y A. Sumando y restando la primera pareja de ecuaciones, A y B se pueden expresar en términos de C y D. La segunda pareja de ecuaciones se puede resolver individualmente para despejar D y C en términos de F. Demuestre que

$$D = \frac{ik\ e^{+ika} + \kappa e^{+ika}}{2\kappa e^{+\kappa a}}F$$
$$C = \frac{-ik\ e^{+ika} + \kappa e^{+ika}}{2\kappa e^{-\kappa a}}F \qquad \text{y}$$
$$A = \frac{(ik-\kappa)C + (ik+\kappa)D}{2ik}$$

c. Sustituya estos resultados para C y D en términos de F en

$$A = \frac{(ik-\kappa)C + (ik+\kappa)D}{2ik}$$

para relacionar A y F. Demuestre que

$$2ikA = \frac{e^{+ika}}{2\kappa}[(ik-\kappa)(-ik+\kappa)e^{+\kappa a} + (ik+\kappa)(ik+\kappa)e^{-\kappa a}]F$$

d. Usando las funciones trigonométricas hiperbólicas

$$\operatorname{senh} x = \frac{e^x - e^{-x}}{2} \quad \text{y} \quad \cosh x = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$$

y la relación $\cosh^2 x + \operatorname{senh}^2 x = 1$, demuestre que

$$\left|\frac{F}{A}\right|^2 = \frac{16(\kappa k)^2}{16(\kappa k)^2 + (4(k^2-\kappa^2)^2 + 16(\kappa k)^2)\operatorname{senh}^2(\kappa a)}$$
$$= \frac{1}{1 + [(k^2+\kappa^2)^2\operatorname{senh}^2(\kappa a)]/4(\kappa k)^2}$$

e. Represente la probabilidad de transmisión para un electrón en función de la energía para $V_0 = 1.6 \times 10^{-19}$ J y $a = 9.0 \times 10^{-10}$ m hasta una energía de 8×10^{-19} J. ¿A qué energía la probabilidad de efecto túnel es de 0.1? ¿A qué energía la probabilidad de efecto túnel es 0.02?

f. Represente la probabilidad de transmisión para un electrón de energía 0.50×10^{-19} J en función de la anchura de la barrera para $V_0 = 1.6 \times 10^{-19}$ J entre 2×10^{-10} y 8×10-^{10} m. ¿A qué anchura de barrera la probabilidad de transición vale 0.2?

P16.7 La máxima corriente segura en un hilo de cobre con un diámetro de 3.0 mm es en torno a 20 amperios. En un STM, una corriente de 1.0×10^{-9} A pasa de un punzón a la superficie de un filamento de diámetro ~1.0 nm. Compare la densidad de corriente en el hilo de cobre con la de STM.

Simulaciones, animaciones y problemas basados en la Web

W16.1 La ecuación de Schrödinger se resuelve numéricamente para la partícula en una caja de altura finita. Usando la condición de que la función de onda se debe aproximar a cero de amplitud en las regiones prohibidas clásicamente, se determinan los niveles de energía para una masa de partícula, profundidad de la caja y longitud de la misma, fijas. La masa y la energía de la partícula y la profundidad y la longitud se varían con deslizadores para demostrar cómo cambia el número de estados ligados con esos parámetros

W16.2 La ecuación de Schrödinger se resuelve numéricamente para calcular la probabilidad del efecto túnel para una partícula que atraviesa una barrera finita delgada. Se usan deslizadores para variar la anchura y altura de la barrera y la energía y masa de la partícula. Se investiga la dependencia de la probabilidad de efecto túnel con esas variables.

CAPÍTULO 17

Operadores que conmutan y que no conmutan y las sorprendentes consecuencias del entrelazamiento

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

La Física Clásica predice que no existe ningún límite para la cantidad de información (observables) que se puede obtener acerca de un sistema en un instante de tiempo dado. Este no es el caso en Mecánica Cuántica. Se pueden conocer dos observables simultáneamente sólo si el resultado de las medidas es independiente del orden en el que se lleven a cabo. Una relación de incertidumbre limita el grado en el que los observables de operadores que no conmutan podemos conocerlos simultáneamente. Aunque este resultado es clásicamente contraintuitivo, el experimento de Stern-Gerlach muestra claramente que esta predicción de la Mecánica Cuántica se cumple a nivel atómico. Puesto que un estado cuántico puede ser una superposición de estados individuales, dos partículas pueden estar entrelazadas. El entrelazamiento es la base de la teletransporte y de la computación cuántica. ■

17.1 Relaciones de conmutación

En Mecánica Clásica, un sistema bajo consideración se puede describir completamente. Por ejemplo, para una masa que cae en un campo gravitacional, su posición, su momento, su energía cinética y su energía potencial se pueden determinar simultáneamente, en cualquier punto de la trayectoria. La incertidumbre en la medida sólo está limitada, aparentemente, por las capacidades de la técnica de medida. Todos esos observables (y muchos más) se pueden conocer simultáneamente. Esto no es, en general, cierto desde una perspectiva mecanocuántica. En el mundo cuántico, algunos observables se pueden conocer simultáneamente con alta precisión, pero otros tienen una incertidumbre fundamental que no puede eliminarse mediante técnicas de medida más sensibles. Sin embargo, como veremos más tarde, en el límite clásico de números cuánticos muy grandes, la incertidumbre fundamental para esos observables es menor que la incertidumbre asociada con las técnicas experimentales.

Los valores de dos observables diferentes a y b, correspondientes a los operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$, se pueden determinar simultáneamente sólo si el proceso de medida no cambia el estado del sistema. En cualquier otro caso, el sistema sobre el que se llevan a cabo las dos medidas no será el mismo. Sea $\psi_n(x)$ la función de onda que caracteriza el sistema. ¿Cómo podemos describir las medidas de los observables correspondientes a los operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$? Medir los observables correspondientes al primer operador $\hat{A}$ y después al operador $\hat{B}$, es equivalente e la evaluación de $\hat{B}[\hat{A}\psi_n(x)]$. Si $\psi_n(x)$ es una función propia de $\hat{A}$, entonces $\hat{B}[\hat{A}\psi_n(x)] = \alpha_n \hat{B}\psi(x)$. El único caso en el que la segunda medida no cambia el estado del sistema es aquel en el que $\psi_n(x)$ es también una función propia de $\hat{B}$. En este caso, $\hat{B}[\hat{A}\psi_n(x)] = \beta_n \alpha_n \psi_n(x)$. Invirtiendo el orden de las dos operaciones obtene-

mos $\hat{A}[\hat{B}\psi_n(x)] = \alpha_n\beta_n\psi_n(x)$. Como los valores propios β_n y α_n son sólo constantes, $\beta_n\alpha_n\psi_n(x) = \alpha_n\beta_n\psi_n(x)$ y, por tanto, $\hat{B}[\hat{A}\psi_n(x)] = \hat{A}[\hat{B}\psi_n(x)]$.

Hemos demostrado que el acto de la medida cambia el estado del sistema, salvo que la función de onda del sistema sea función propia de los dos operadores diferentes. Por tanto, esta es una condición para poder conocer simultáneamente los observables correspondientes a esos operadores. ¿Cómo podemos saber si dos operadores tienen un conjunto común de funciones propias? El ejemplo que acabamos de discutir sugiere que podemos aplicar una prueba sencilla. Sólo si

$$\hat{A}[\hat{B}f(x)] - \hat{B}[\hat{A}f(x)] = 0 \tag{17.1}$$

para cualquier función arbitraria, *f(x)*, $\hat{A}$ y $\hat{B}$ tendrán un conjunto común de funciones propias, y sólo entonces podemos conocer los correspondientes observables simultáneamente.

Si dos operadores tienen un conjunto común de funciones propias, decimos que **conmutan**. La diferencia $\hat{A}[\hat{B}f(x)] - \hat{B}[\hat{A}f(x)]$ se abrevia como $[\hat{A}, \hat{B}]f(x)$ y la expresión entre corchetes se denomina **conmutador** de los operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$. Si el valor del conmutador es distinto de cero para una función arbitraria *f(x)*, los observables correspondientes no se pueden determinar simultánea y exactamente. Hablaremos más sobre lo que esto significa *exactamente*, más tarde en este capítulo.

PROBLEMA EJEMPLO 17.1

Determine si el momento y (a) la energía cinética y (b) la energía total, se pueden conocer simultáneamente .

Solución

Para resolver estos problemas, averigüamos si los dos operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$ commutan, evaluando el conmutador $\hat{A}[\hat{B}f(x)] - \hat{B}[\hat{A}f(x)]$. Si el conmutador es cero, los dos observables se pueden determinar simultánea y exactamente.

a. Para el momento y la energía cinética, evaluamos

$$-i\hbar\frac{d}{dx}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\right)f(x) - \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\right)\left(-i\hbar\frac{d}{dx}\right)f(x)$$

Para calcular la tercera derivada, no importa si la función se deriva en primer lugar dos veces y entonces otra vez o viceversa. Por tanto, el momento y la energía cinética se pueden determinar simultánea y exactamente.

b. Para el momento y la energía total, obtenemos

$$-i\hbar\frac{d}{dx}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right)f(x) - \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right)\left(-i\hbar\frac{d}{dx}\right)f(x)$$

Debido a que los operadores energía cinética y momento conmutan, por la parte (a), esta expresión es igual a

$$-i\hbar\frac{d}{dx}(V(x)f(x)) + i\hbar V(x)\frac{d}{dx}f(x)$$

$$= -i\hbar V(x)\frac{d}{dx}f(x) - i\hbar f(x)\frac{d}{dx}V(x) + i\hbar V(x)\frac{d}{dx}f(x)$$

$$= -i\hbar f(x)\frac{d}{dx}V(x)$$

Concluimos que:

$$\left[V(x), -i\hbar\frac{d}{dx}\right] = -i\hbar\frac{d}{dx}V(x) \neq 0$$

Por tanto, el momento y la energía total no se pueden conocer simultánea y exactamente. Nótese que la función arbitraria *f(x)* no está presente en la

expresión final del conmutador. Nótese también que el momento y la energía total pueden conocerse simultáneamente si $[dV(x)]/dx = 0$. Esto corresponde a una energía potencial constante para todos los valores de x, en otras palabras, la partícula libre de la Sección 15.1.

Ahora aplicamos el formalismo que acabaos de discutir a la partícula en la caja en su estado de energía más bajo. En el Capítulo 15, vimos que aunque la función de onda es una función propia del operador energía total, no es una función propia del operador momento. Por tanto, estos dos operadores no conmutan. Si se mide la energía total de la partícula, se obtiene el valor $E = h^2/8ma^2$. Si después se determina el momento medio a partir de un número de medidas individuales, el resultado es $\langle p_x \rangle = 0$. Este resultado simplemente establece que es igualmente probable que se obtengan los valores positivos y negativos. No hay forma de saber qué magnitud y signo del momento obtendremos en una medida individual. Debido a que la energía se conoce precisamente, no se sabe nada acerca del momento. Este resultado es consistente con el hecho de que los dos operadores no conmuten.

17.2 El experimento de Stern-Gerlach

Consideremos ahora un experimento real en un marco mecanocuántico simple, que ilustra algunos de los conceptos discutidos en la sección anterior, en términos más concretos. Este experimento también ilustra cómo surgen los conceptos mecanocuánticos de medida del análisis de los resultados obtenidos en el laboratorio. En este experimento, un haz de átomos de plata con una dirección bien definida pasa a través de un campo magnético que tiene un valor constante en el plano x–y y varía linealmente con la coordenada z, que se elige perpendicular a a la dirección de los átomos. Decimos que el campo magnético tiene un gradiente en la dirección z. Un haz atómico de átomos de plata se puede generar en un sistema de vacío, calentando plata sólida en un horno a una temperatura a la que la presión de vapor de la Ag está en el rango de 10^{-2} torr. Dejando escapar los átomos a través de una serie de aberturas colimadoras en la pared del horno, obtenemos un haz de átomos de Ag que viajan todos en la misma dirección, que se elije como dirección y. Los átomos pasan a través del campo magnético y son detectados más allá del imán. El torque que actúa sobre los átomos individuales de Ag se muestra en la Figura 17.1, y el **experimento de Stern-Gerlach** se muestra esquemáticamente en la Figura 17.2.

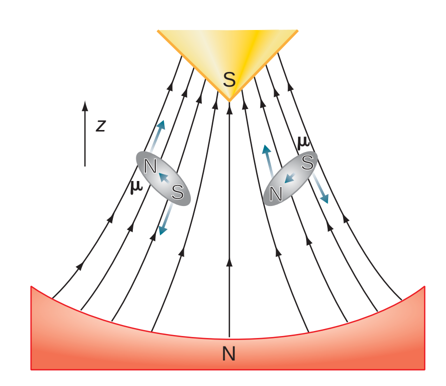


FIGURA 17.1
El efecto de un campo magnético inhomogéneo sobre los dipolos magnéticos es orientar y deflectarlos en direcciones opuestas, dependiendo del signo de los componentes del momento magnético según la dirección z.

Los átomos de plata tienen un electrón desapareado que tiene un momento magnético intrínseco. Volveremos a las consecuencias de este hecho más tarde. El momento magnético está asociado con el denominado *espín del electrón*, aunque es incorrecta la descripción de un electrón esférico girando alrededor de un eje que pasa a través de su centro. El espín emerge naturalmente en la Mecánica Cuántica Relativista. (Estos comentarios deben considerarse como una nota aparte, ya que nada de esto se conocía en la época en la que se llevó a cabo el experimento de Stern-Gerlach.)

Debido a que cada átomo tiene un momento magnético asociado con el electrón desapareado, el átomo es desviado en la dirección z cuando pasa a través del campo magné-

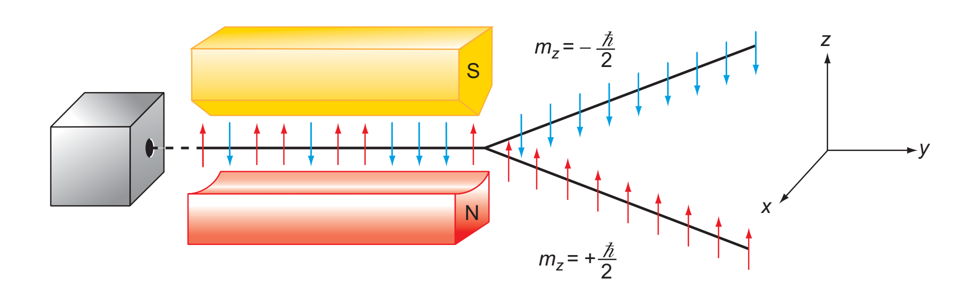


FIGURA 17.2
Representación esquemática del experimento de Stern-Gerlach. El campo magnético inhomogéneo separa el haz en dos, y sólo dos, componentes.

tico inhomogéneo. El átomo no se desvía en la direcciones x e y, porque el campo magnético es constante en esas direcciones. ¿Qué resultado cabe esperar de este experimento? Consideremos el sistema clásico de un haz de dipolos magnéticos. Esperamos que los dipolos magnéticos se orienten al azar en el espacio y que sólo la componente z se vea afectada por el imán . Como la componente z toma todos los valores posibles entre $+|\boldsymbol{\mu}|$ y $-|\boldsymbol{\mu}|$, donde $\boldsymbol{\mu}$ es el momento magnético del átomo, los átomos de plata estarán igualmente distribuidos en el detector según un rango de valores de z. Los valores de z se pueden predecir a partir de la geometría del experimento y la fuerza del gradiente del campo, si se conoce el momento magnético.

¿Cuáles son los resultados del experimento? Los átomos de plata son desviados sólo en la dirección z, pero solamente se observan dos valores de z. Uno corresponde a una deflexión hacia arriba y el otro una deflexión hacia abajo de la misma magnitud. *¿Qué conclusiones se pueden extraer de este experimento*? Concluimos que el operador llamado "medida de la componente z del momento magnético," denotado por $\hat{A}$, tiene solamente dos funciones propias con valores propios que son iguales en magnitud, pero de signo opuesto. Llamamos a las dos funciones propias α y β y suponemos que están normalizadas. Puesto que el experimento muestra que esas dos funciones forman una serie completa (solamente se observan dos ángulos de deflexión), cualquier función de onda aceptable se puede escribir como combinación lineal de α y β. Por tanto, la función de onda normalizada inicial que describe un átomo de plata es

$$\psi = \frac{c_1}{\sqrt{2}}\alpha + \frac{c_2}{\sqrt{2}}\beta \text{ donde } |c_1|^2 + |c_2|^2 = 1 \tag{17.2}$$

No podemos especificar los valores de c_1 y c_2, porque se refieren a medidas individuales, y sólo se mide el número total de átomos de plata en los dos haces deflectados en el detector. Sin embargo, después de que el haz haya pasado a través del imán durante un tiempo, se puede medir el número relativo de átomos de Ag que fueron deflectados hacia arriba y hacia abajo. Esta razón es uno y por tanto $|c_1|^2_{promedio} = |c_2|^2_{promedio} = 1/2$. El promedio se realiza a todos los átomos que llegan al detector

Lleguemos ahora el experimento un paso más allá. Seguimos el camino de los átomos desviados hacia abajo, que tienen la función de onda $\psi = \alpha$ y los desviamos otra vez. Sin embargo, esta vez el imán se ha girado 90° de forma que el gradiente del campo magnético en la dirección x. Nótese que ahora hay una inhomogeneidad en la dirección x, tal que los átomos se separan según esa dirección. El operador es ahora "medir la componente x del momento magnético," que se denota por $\hat{B}$. El experimento muestra que este operador también tiene dos y sólo dos funciones propias que podemos llamar δ y γ . Tienen los mismos valores propios α y β , respectivamente. Si se mide el número re-
lativo de átomos de Ag desviados en las direcciones $+x$ y $-x$, se determina que la razón es uno. Concluimos que la función de onda antes de entrar al segundo imán es

$$\psi = \frac{c_3}{\sqrt{2}}\delta + \frac{c_4}{\sqrt{2}}\gamma \text{ con } |c_3|^2 + |c_4|^2 = 1 \tag{17.3}$$

Como antes, nótese que $|c_3|^2_{promedio} = |c_4|^2_{promedio} = 1/2$.

Ahora viene el momento clave. Formulamos la pregunta "¿Conmutan los operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$?" Esta cuestión se responde repitiendo la primera medida, para ver si el estado del sistema ha cambiado al realizar la segunda medida. Experimentalmente, se añade un tercer imán que tiene la misma alineación que el primero. Este tercer imán actúa sobre uno de los dos haces separados que emergen del segundo imán, como se muestra en la Figura 17.3. Si los operadores conmutan, se observará un haz de átomos de Ag desviados hacia abajo correspondientes a $\psi = \alpha$. Si no conmutan, la función de onda para los átomos que entran en el tercer imán no será una función propia de $\hat{A}$ y se observarán dos haces. ¿A qué se debe esto? Si la función de onda que describe al átomo de Ag que emerge del segundo imáno no es una función propia de $\hat{A}$, puede todavía representarse como una combinación li-

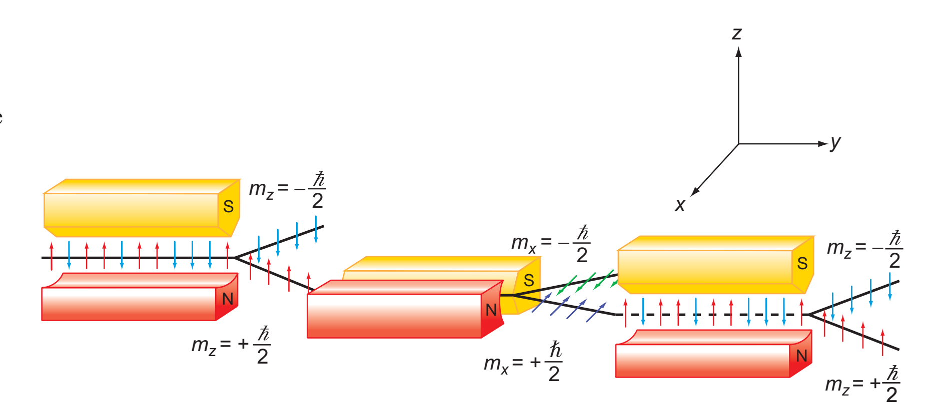


FIGURA 17.3
Uno de los haces que salen del primer imán ha pasado a través de un segundo imán rotado 90 grados. De nuevo el haz se desdobla en dos componentes. El tercer imán da un resultado que es diferente del que cabría esperar en la Física Clásica.

neal de las funciones propias de $\hat{A}$. Un estado A cuya función de onda es una combinación lineal de α y β dará lugar a dos haces de átomos de Ag desviados.

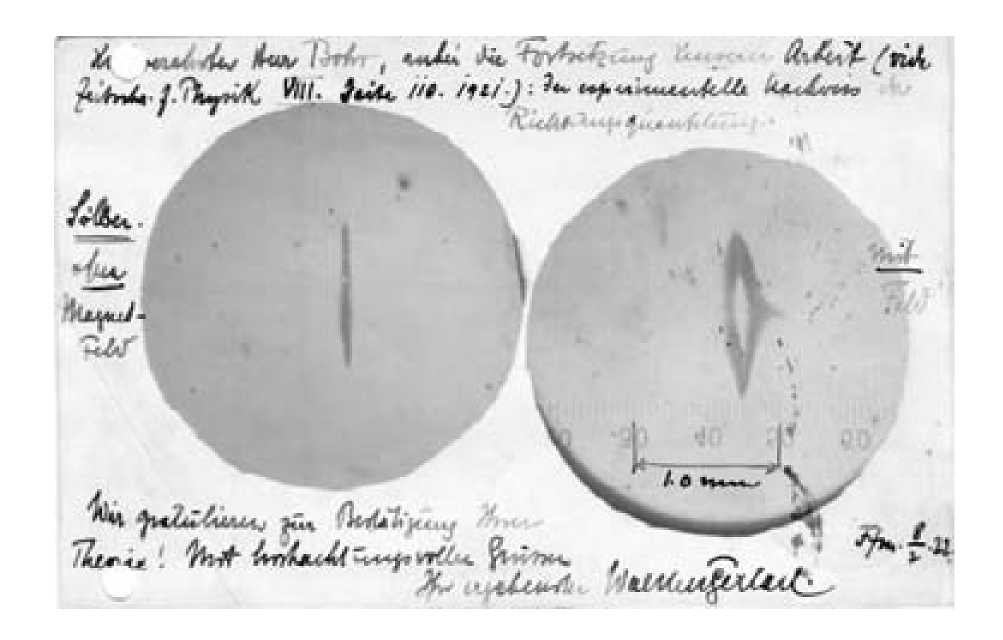
El resultado del experimento con el tercer imán es que emergen dos haces, ¡como hemos visto en ela primer imán! *Concluimos que los operadores* $\hat{A}$, "*medir la componente z del momento magnético*" *y* $\hat{B}$, "*medir la componente x del momento magnético*" *no conmutan*. Esto significa que un átomo de plata no tiene simultáneamente valores bien definidos para ambos μ_z y μ_x. Esta no es, desde luego, la conclusión que hubiéramos alcanzado aplicando la Mecánica Clásica a un momento magnético clásico. El experimento es una buena ilustración de cómo surgen los postulados de la Mecánica Cuántica al analizar los resultados de los experimentos.

Debido a que el momento magnético y el momento angular de una partícula cargada difieren solamente en una constante multiplicativa, hemos demostrado que los operadores de las componentes individuales del vector momento angular no conmutan. Las consecuencias de este resultado se discutirán en el Capítulo 18.

17.2.1 La historia del experimento de Stern-Gerlach

Este experimento clásico, realizamos en 1921, se diseñó para distinguir entre el modelo mecanocuántico de un átomo propuesto por Niels Bohr y los modelos planetarios clásicos. Un haz de plata generado por un horno en una cámara de vacío fue colimado por dos rendijas estrechas de anchura 0.03-mm. El haz pasaba a través de un imán inhomogéneo de 3.5 cm de longitud e incidía sobre una placa de vidrio. Después de una hora de operación, la placa se quitaba y se examinaba visualmente. En ese tiempo sólo se depositó en torno a una capa atómica de Ag sobre la placa, haciendo muy difícil la detección de la distribución de los átomos de plata. La clave del éxito de la detección fué que ambos, Stern y Gerlach fumaban puros baratos, con un alto contenido de azufre. El azufre que contenía el humo reaccionó con los átomos de Ag, producendo Ag_2S, que se hizo claramente visible en un microscopio, incluso cuando la cantidad depositada fué menor de 10^{-7} mol. Después de realizar con éxito el experimento, Gerlach envió a Bohr la siguiente postal, que muestra el resultado obtenido sin el campo magnético (izquierda) y con el campo magnético (derecha). El desdoblamiento del haz en dos componentes distintos, es claramente visible. Las notas escritas a mano explican el experimento y felicitan a Bohr, diciendo que los resultados confirman su teoría.

Pese a que los resultados no confirmaron el modelo clásico del átomo, el acuerdo con el modelo de Bohr resultó ser fortuito e incorrecto. Varios años después, los investigadores descubrieron que el electrón tiene un momento angular intrínseco (espín). Este momento angular —y no un momento magnético producido por los electrones orbitando en torno al núcleo— es la base de la desviación observada. Se puede encontrar una descripción más detallada de este experimento en un artículo de B. Friedrich y D. Herschbach en el ejemplar de diciembre de 2003 de *Physics Today*.



Cotesía del Archivo Niels Bohr, Copenhagen.

17.3 El principio de incertidumbre de Heisenberg

El caso mejor conocido de operadores que no conmutan se refiere a la posición y el momento y está asociado al **principio de incertidumbre de Heisenberg**. Este principio cuantifica la incertidumbre en la posición y el momento de una partícula clásica que tiene su origen en el hecho de que $[\hat{x}, \hat{p}_x] \neq 0$.

El principio de incertidumbre se puede ilustrar biene con la partícula libre. Como se discutió en la Sección 15.1, las funciones propias de la energía total de la partícula libre tienen la forma $\Psi(x,t) = A \exp i(kx - \omega t - \phi)$. ¿Qué se puede decir sobre la posición y el momento de los estados descritos por esta función de onda? Es conveniente tomar $\phi = 0$ y $t = 0$ de forma que podemos centrarnos en la variación espacial de $\psi(x)$.

Haciendo actuar sobre esta función de onda el operador momento, se puede demostrar fácilmente que es una función propia del operador momento con el valor propio $\hbar k = hk/2\pi$. Para hablar de la probabilidad, esta función de onda debe mormalizarse. Como mostramos en la Sección 15.1, una onda plana no puede normalizarse en un intervalo infinito, pero puede normalizarse en el intervalo finito $-L \leq x \leq L$:

$$\int_{-L}^{L} A^* \psi^*(x) A \psi(x) dx = 1 \tag{17.4}$$

$$A^* A \int_{-L}^{L} e^{-ikx} e^{ikx} dx = 1$$

$$|A| = \frac{1}{\sqrt{2L}}$$

Ahora que la función está normalizada, calculamos la probabilidad de encontrar la partícula cerca de $x = x_0$:

$$P(x_0)dx = \psi^*(x_0)\psi(x_0)dx \tag{17.5}$$

Por la Ecuación (15.6), la probabilidad es $P(x)dx = dx/2L$, independiente de la posición. Esto significa que es igualmente probable que la partícula se encuentre en alguna parte. Ahora hacemos que la longitud del intervalo, L, sea arbitrariamente grande. ¡La probabilidad de encontrar la partícula en el intervalo dx centrado en $x = x_0$ se aproxima a cero! *Concluimos que si una*

partícula se prepara en un estado en el que el momento se conoce exactamente, entonces su posición es completamente desconocida. Resulta que si la partícula se prepara de forma tal que su posición sea conocida exactamente (la función de onda es una función propia del operador posición), entonces su momento es completamente desconocido.

Este resultado está completamente en desacuerdo con las expectativas basadas en la Mecánica Clásica, ya que el conocimiento simultáneo de la posición y el momento es esencial para calcular las trayectorias de las partículas sujetas a fuerzas. ¿Cómo puede comprenderse este resultado contraintuitivo? Hay que reparar en que hemos usado una sola onda plana con una longitud de onda perfectamente especificada para representar a la partícula. Esto significa que el momento de la partícula se conoce precisamente. Como consecuencia, nada se sabe acerca de la posición de la partícula.

La incertidumbre en la posición proviene de que el momento se conoce con precisión. ¿Es posible construir una función de onda para la que el momento no se conozca precisamente? ¿Dará dicha función de onda más información sobre la posición de la partícula que la onda plana $\Psi(x,t) = A \exp i(kx - \omega t - \alpha)$? Estas cuestiones se pueden responder construyendo una función de onda, que sea una superposición de varias ondas planas y entonces examinamos sus propiedades. Consideremos la superposición de ondas planas de vectores de onda muy similares, dada por

$$\psi(x) = \frac{1}{2} A\, e^{ik_0 x} + \frac{1}{2} A \sum_{n=-m}^{n=m} e^{i(k_0 + n\,\Delta k)x}, \text{ donde } \Delta k << k \tag{17.6}$$

Tenemos que convencernos de que esta función de onda superposición no es una función propia del operador momento. La parte superior de la Figura 17.4 muestra la parte real de cada uno de los 21 términos individuales en un intervalo de aproximadamente siete longitudes de onda en torno a un cero de distancia elegido arbitrariamente para $m = 10$. Elegimos también quer la amplitud de la función de onda valga cero, fuera del rango de distancias mostradas. Esto asegura que la partícula está en alguna parte en el intervalo.

¿Cómo varía la amplitud de $\psi(x)$ en el intervalo? En $x = 0$, las 21 ondas interfieren constructivamente, pero en $x = \pm 3.14 \times 10^{-10}$ m, tienen interferencias destructivas. Consecuentemente, la función de onda, que es una superposición de esas ondas, tiene una amplitud máxima en $x = 0$ y un valor de *a* cero en $x = \pm 3.14 \times 10^{-10}$ m. La amplitud oscila en torno a cero en un valor intermedio de x. ¿Cómo varía la densidad de probabilidad en el intervalo? Evaluando la Ecuación (17.6) para $m = 10$ y formando $|\psi(x)|^2$, obtenemos la función que se muestra en la parte inferior de la Figura 17.4. Debido a que $|\psi(x)|^2$ tiene un pico en el centro del intervalo, superponiendo esas 21 ondas, vemos que la partícula está localizada. Las oscilaciones que se muestran en la Figura 17.4 son el resultado de tener sólo 21 términos

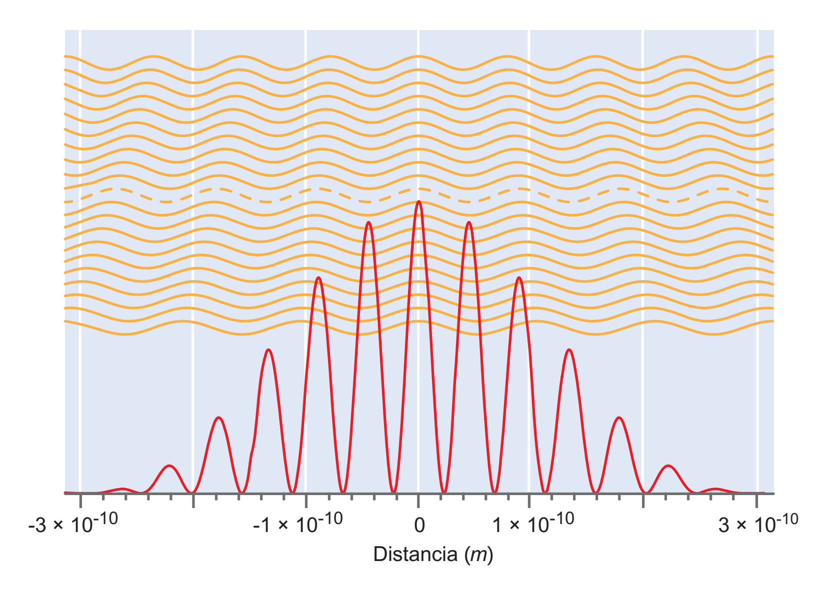


FIGURA 17.4
La parte de arriba de la figura muestra 21 ondas, cada una de las cuales tiene amplitud cero fuera del rango de distancias mostradas. Se han desplazado verticalmente a efectos de presentación. La parte de abajo muestra la densidad de probabilidad $\psi^*(x)\psi(x)$ resultante de sumar las 21 ondas. El vector de ondas k_0 tiene el valor 7.00×10^{10} m^{-1}.

en la superposición. Desaparecerían, dejando la curva suavemente ancha que es la envolvente de la curva roja, si se hubieren incluido en la superposición un número finito de ondas de longitud de onda intermedia.

¿Qué muestra este cálculo? Debido a que $\psi(x)$ no es una función propia del operador momento, aparece una incertidumbre asociada al momento de la partícula. Al pasar de una onda plana única a la función de superposición $\psi(x)$, aumenta la incertidumbre en el momento. Como muestra la curva de $|\psi(x)|^2$ en la Figura 17.4, al aumentar la incertidumbre del momento disminuye la incertidumbre en la posición. Una función de onda superposición de este tipo se denomina **paquete de ondas**, porque tiene carácter de onda, pero está localizada en un intervalo finito.

Debido a que se han superpuesto 21 ondas con diferente momento para construir la función de onda, el momento ya no se conoce exactamente. ¿Podemos hacer más cuantitativo este enunciado? El valor de p se conoce bien si $\Delta k << k_0,$ debido a que una medida individual del momento para un estado descrito por $\psi(x)$ da valores en el siguiente intervalo:

$$\hbar(k_0 - m\Delta k) \leq p \leq \hbar(k_0 + m\,\Delta k) \tag{17.7}$$



17.1 El principio de incertidumbre de Heisenberg

Comparando los resultados que acabamos de obtener para $\psi(x)$ con los de una única onda plana de momento determinado con precisión, obtenemos la siguiente conclusión: *como resultado de la superposición de muchas ondas planas, la posición de la partícula deja de ser completamente desconocida, y el momento de la partícula deja de ser exactamente conocido*. La Figura 17.4 muestra que la posición aproximada de la partícula se puede conocer, en la medida en que se pueda tolerar una incertidumbre en su momento. La lección de esta discusión es que en Mecáncia Cuántica la posición y el momento, no se pueden conocer exacta y simultáneamente. Debemos aceptar un intercambio entre la incertidumbre de p y la de x. Este resultado lo cuantificó Heisenberg en su famoso principio de incertidumbre:

$$\Delta p\,\Delta x \geq \frac{\hbar}{2} \tag{17.8}$$

PROBLEMA EJEMPLO 17.2

Suponga que el experimento de la doble rendija se lleva a cabo sin electrones, usando un espaciado de rendija de $b = 10.0$ nm. Para poder observar la difracción, elegimos $\lambda = b$, y como la difracción requiere radiación razonablemente monocromática, elegimos $\Delta p/p = 0.01$. Demuestre que con esos parámetros, la incertidumbre en la posición del electrón es mayor que el espaciado de la rendija b.

Solución

Usando la relación de de Broglie, el momento medio viene dado por

$$\langle p \rangle = \frac{h}{\lambda} = \frac{6.626\times10^{-34}\ \text{J s}}{100\times10^{-10}\ \text{m}} = 6.626\times10^{-26}\ \text{kg m s}^{-1}$$

y $\Delta p = 6.626\times10^{-28}\ \text{kg m s}^{-1}$. La incertidumbre mínima en la posición viene dada por

$$\Delta x = \frac{\hbar}{2\Delta p} = \frac{1.055\times10^{-34}\ \text{J s}}{2(6.626\times10^{-28}\ \text{kg m s}^{-1})} = 7.9\times10^{-8}\ \text{m}$$

que es mayor que el espaciado de la rendija. Nótese que en estas condiciones el concepto de trayectoria electrónica no está bien definido. Esto da una explicación de la observación de que ¡los electrones parecen pasar a través de las dos rendijas simultáneamente!

Si el segundo miembro de la desigualdad fuera igual a cero, en lugar de $\hbar/2$, entonces sería posible conocer tanto la posición como el momento exactamente. Este no es el caso y, por tanto, no es posible calcular una trayectoria de una partícula mecanocuántica, exactamente. La trayectoria de una partícula para la que el momento y la energía se conocen exactamente no es un con-

cepto bien definido en Mecánica Cuántica. Sin embargo, podemos obtener una buena aproximación para una “trayectoria” en sistemas mecanocuánticos usando paquetes de ondas.



¿Cuál es el efecto práctico del principio de incertidumbre? ¿Significa esto que no tenemos ni idea de las trayectorias que seguirán los electrones en el tubo de TV o por dónde pasará una pelota de béisbol arrojada por un lanzador al bateador que la espera? Como mencionamos antes, esto tiene que ver con lo que entenedemos por exacto. Se podría calcular una trayectoria exacta si $\hbar$ fuera igual a cero, en lugar de ser un número pequeño. Sin embargo, como $\hbar$ es un número pequeño, el principio de incertidumbre no afecta el cálculo de trayectorias de béisbol, cohetes u otros objetos macroscópicos. Aunque el principio de incertidumbre vale tanto para los electrones como para la pelota de béisbol, el efecto es tan pequeño que no es dectectable para masas grandes.

PROBLEMA EJEMPLO 17.3

Los electrones en un tubo de TV tienen una energía en torno a 10,000 eV. Si en este caso $\Delta p/p = 0.01$, calcule la incertidumbre mínima en la posición que define dónde impactan los electrones sobre el fósforo del tubo de TV.

Solución

Usando la relación $\langle p\rangle = \sqrt{2mE}$, el momento se calcula como sigue:

$$\langle p\rangle = \sqrt{2(9.11\times10^{-31}\ \text{kg})(1.00\times10^{4}\ \text{eV})(1.602\times10^{-19}\ \text{J/eV})} = 5.41\times10^{-23}\ \text{kg m s}^{-1}$$

Procediendo como en el Problema Ejemplo 17.2,

$$\Delta x = \frac{\hbar}{2\Delta p} = \frac{1.055\times10^{-34}\ \text{J s}}{2(5.41\times10^{-25}\ \text{kg m s}^{-1})} = 9.8\times10^{-11}\ \text{m}$$

Esta distancia es mucho menor que el tamaño del haz de electrones y, por tanto, el principio de incertidumbre no afecta en este caso.

PROBLEMA EJEMPLO 17.4

Un jugador de béisbol (sobre)educado intenta convencer a su entrenador de que no puede batear una pelota de béisbol que tiene una masa de 140 g a 100 millas por hora ($26.8\ \text{m s}^{-1}$) y una incertidumbre relativa del momento del 1% porque el principio de incertidumbre no le permite estimar su posición en 0.1 mm. ¿Es válido su argumento?

Solución

El momento se calcula usando la siguiente ecuación:

$$p = mv = 0.140\ \text{kg}\times 26.8\ \text{m s}^{-1} = 3.75\ \text{kg m s}^{-1}, \quad \text{y} \quad \Delta p = 0.0375\ \text{kg m s}^{-1}$$

Sustituyéndolo en el principio de incertidumbre,

$$\Delta x = \frac{\hbar}{2\Delta p} = \frac{1.055\times10^{-34}\ \text{J s}}{2\times 0.0375\ \text{kg m s}^{-1}} = 1.41\times10^{-33}\ \text{m}$$

La incertidumbre no es cero, pero está muy por debajo de la sensibilidad experimental. Lo sentimos, debe descender a las categorías ligueras inferiores.

Este resultado —que no es posible conocer los valores exactos de dos observables simultáneamente— no está restringido a la posición y momento. Se aplica a cualesquiera dos observables cuyos correspondientes operadores no conmutan. La energía y el tiempo son otro ejemplo de dos observables que están unidos por un principio de incertidumbre. Sólo se puede conocer con precisión alta la energía del átomo de H con el electrón en el estado 1*s,* porque tiene una vida media muy larga. Esto es así porque no tiene un estado más bajo donde decaer. Los estados excitados que decaen rápidamente al estado fundamental tienen una incertidumbre en su energía. La evaluación del conmutador es el método que se utiliza para comprobar cuándo dos observables se pueden determinar simultánea y exactamente.

SUPLEMENTO

17.4 El principio de incertidumbre de Heisenberg expresado en términos de desviaciones estándar

Esta sección aborda el asunto de cómo usar el principio de incertidumbre de Heisenberg de forma cuantitativa. Esta desigualdad se puede escribir en la forma

$$\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2} \tag{17.9}$$

En esta ecuación, σ_p y σ_x son las desviaciones estándar que se obtendrían analizando la distribución de un gran número de valores medidos de la posición y del momento. Las **desviaciones estándar,** σ_p y σ_x se están relacionadas con los observables por las relaciones

$$\sigma_p^2 = \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 \quad \text{y} \quad \sigma_x^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \tag{17.10}$$

donde σ_p^2 es la denominada varianza.

PROBLEMA EJEMPLO 17.5

Partiendo de la definición, $\sigma_x = \sqrt{1/N \sum_{i=1}^{N} (x_i - \langle x \rangle)^2}$, para la desviación estándar deduzca la expresión de σ_x^2 en la Ecuación (17.10).

Solución

$$\sigma_x^2 = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(x_i - \langle x \rangle)^2 = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(x_i^2 - 2x_i\langle x \rangle + \langle x \rangle^2) = \langle x^2 \rangle - 2\langle x \rangle\langle x \rangle + \langle x \rangle^2$$
$$= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

El cuarto postulado de la Mecánica Cuántica nos dice cómo calcular estos observables a partir de las funciones de onda normalizadas:

$$\langle p^2 \rangle = \int \psi^*(x)\hat{p}^2\psi(x)\,dx \qquad \text{y}$$
$$\langle p \rangle^2 = \left(\int \psi^*(x)\hat{p}\psi(x)\,dx\right)^2$$

Similarmente,

$$\langle x^2 \rangle = \int \psi^*(x)\hat{x}^2\psi(x)\,dx \qquad \text{y} \tag{17.11}$$
$$\langle x \rangle^2 = \left(\int \psi^*(x)\hat{x}\psi(x)\,dx\right)^2$$

Para ilustrar cómo se usa el principio de incertidumbre de Heisenberg, llevamos a cabo un cálculo de σ_p y σ_x usando la partícula en la caja como ejemplo. Las funciones de onda normalizadas están dadas por $\psi_n(x) = \sqrt{2/a}\,\text{sen}(n\pi x/a)$ y los operadores necesarios son $\hat{p} = -i\hbar(\partial/\partial x)$ y $\hat{x} = x$.

Usando las integrales estándar

$$\int (x\ \text{sen}^2 ax)\ dx = \frac{x^2}{4} - \frac{1}{4a}(x\ \text{sen}\ 2ax) - \frac{1}{8a^2}\cos 2ax \qquad \text{y}$$
$$\int (x^2 \text{sen}^2\ ax)\ dx = \frac{1}{6}x^3 - \left(\frac{1}{4a}x^2 - \frac{1}{8a^3}\right)\text{sen}\,2ax - \frac{1}{4a^2}(x\cos 2ax)$$

se obtiene que

$$\langle x\rangle = \int_0^a \left(\sqrt{\frac{2}{a}}\operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\right) x \left(\sqrt{\frac{2}{a}}\operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\right) dx = \frac{2}{a}\int_0^a x \operatorname{sen}^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx = \frac{1}{2}a$$

$$\langle x^2\rangle = \int_0^a \left(\sqrt{\frac{2}{a}}\operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\right) x^2 \left(\sqrt{\frac{2}{a}}\operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\right) dx = \frac{2}{a}\int_0^a x^2 \operatorname{sen}^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx$$
$$= a^2\left(\frac{1}{3} - \frac{1}{2\pi^2 n^2}\right)$$

$$\langle p\rangle = \int_0^a \left(\sqrt{\frac{2}{a}}\operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\right)\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\sqrt{\frac{2}{a}}\operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\right) dx$$
$$= -i\hbar\frac{2\pi n}{a^2}\int_0^a \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx = 0$$

$$\langle p^2\rangle = \int_0^a \left(\sqrt{\frac{2}{a}}\operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\right)\left(-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}\sqrt{\frac{2}{a}}\operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\right) dx$$
$$= \frac{2\pi^2 n^2\hbar^2}{a^3}\int_0^a \operatorname{sen}^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{a^2}$$

Con estos resultados, σ_p viene dada por

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{a^2}} = \frac{n\pi\hbar}{a} \quad \text{y} \quad \sigma_x = a\sqrt{\left(\frac{1}{12} - \frac{1}{2\pi^2 n^2}\right)} \tag{17.12}$$

A continuación, comprobamos que estos resultados son compatibles con el principio de incertidumbre para $n = 1$:

$$\sigma_p\sigma_x = \frac{n\pi\hbar}{a}\sqrt{a^2\left(\frac{1}{3} - \frac{1}{2\pi^2 n^2}\right) - \frac{a^2}{4}} = \hbar\sqrt{\left(\frac{\pi^2 n^2}{12} - \frac{1}{2}\right)} = 0.57\hbar > \frac{\hbar}{2} \quad \text{si } n = 1 \tag{17.13}$$

Como esta función tiene su valor mínimo para $n = 1$, el principio de incertidumbre se satisface para todos los valores de n.

Al obtener un resultado mecanocuántico, es útil comprobar que converge al resultado clásico cuando $n \to \infty$. Para ello, evaluamos las incertidumbres relativas para x y p. Se usa la cantidad $\sqrt{\langle p^2\rangle}$ en lugar de $\langle p\rangle$ en este cálculo porque $\langle p\rangle = 0$. Se obtiene el resultado siguiente:

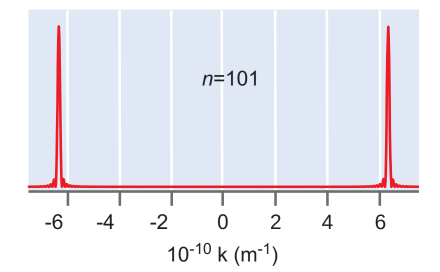
$$\frac{\sigma_x}{\langle x\rangle} = \frac{a\sqrt{\left(\frac{1}{12} - \frac{1}{2\pi^2 n^2}\right)}}{a/2} = \sqrt{\frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2 n^2}} \quad \text{y} \quad \frac{\sigma_p}{\sqrt{\langle p^2\rangle}} = \frac{n\pi\hbar/a}{n\pi\hbar/a} = 1 \tag{17.14}$$

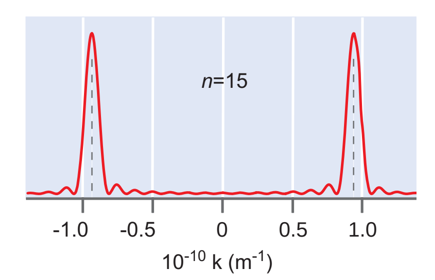
Es interesante ser que según este resultado la incertidumbre relativa $\sigma_x/\langle x\rangle$ aumenta cuando $n \to \infty$. ¿Cómo se explica esto? Volviendo a la densidad de probabilidad de la Figura 17.4, vemos que lo más probable es encontrar la partícula cerca del centro de la caja para $n = 1$, mientras que la probabilidad de que esté en cualquier lugar de la caja para n grande es la misma. El hecho de que la partícula en el estado fundamental esté más confinada que la partícula clásica es al principio sorprendente, pero es consistente con la discusión del Capítulo 15.

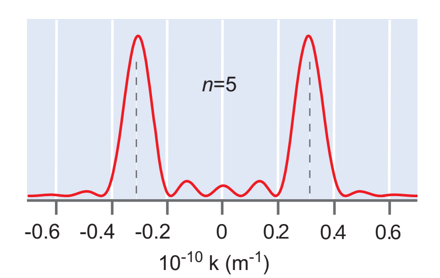
El resultado de que la incertidumbre relativa en el momento es independiente del momento, es contraituitivo porque en el límite clásico, se espera que la incertidumbre en el momento sea despreciable. Resulta que el resultado para $\sigma_p\Big/\sqrt{\langle p^2\rangle}$ en la Ecuación (17.14) es engañoso porque hay dos valores de p para un valor dado de p^2. La varianza calculada anteriormente es característica de los dos valores de p, y lo que queremos saber es $\sigma_p\Big/\sqrt{\langle p^2\rangle}$ para cada valor de p individual. ¿Cómo podemos obtener el resultado deseado?



17.3 Desarrollo de las funciones propias de la energía total en términos de las funciones propias del operador momento







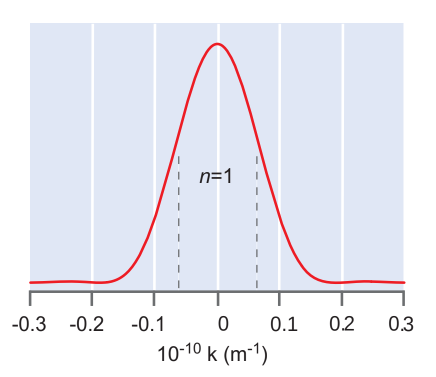


FIGURA 17.5
La densidad de probabilidad relativa de observar un valor particular de k, $A_k^* A_k$, se representa frente a k para una caja de 5.00 nm de longitud para varios valores de n. Las líneas de trazos para $n = 1, 5$, y 15 indican los valores esperados clásicamente $p = \pm\sqrt{2mE}$.

El resultado se obtiene desarrollando las funciones propias $\psi_n(x)$ en términos de las funciones propias del operador momento. De una forma similar a la usada para generar los datos de la Figura 17.4, nos preguntamos qué valores de k y qué amplitudes relativas A_k hacen falta para representar las funciones de onda

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\,\text{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right), \text{ para } n = 1, 2, 3, 4,... \quad a > x > 0 \quad \text{y} \tag{17.15}$$

$$\psi_n(x) = 0, \text{ para } 0 \geq x, \;\; x \geq a$$

de la forma

$$\psi_n(x) = \sum_{k=-\infty}^{k=\infty} A_k e^{ikx} \tag{17.16}$$

La expresión de las funciones propias de esta forma permite calcular la densidad de probabilidad de observar un valor propio particular de p para una partícula cuya función de onda es una función propia del operador energía total. Como comentamos en la discusión del cuarto postulado en el Capítulo 14 la densidad de probabilidad para la medida de un momento dado es proporcional a $A_k^* A_k$. Esta cantidad se muestra en función de k para varios valores de n en la Figura 17.5, donde, para $n = 101$, el resultado parece bastante clásico en que los valores observados tienen un pico fino en los dos valores predichos clásicamente $p = \pm\sqrt{2mE}$. Sin embargo, conforme n se hace más pequeño, los efectos cuánticos se hacen mucho más claros. Los valores más probables de p vienen dados aún por $p = \pm\sqrt{2mE}$ para $n = 5$ y 15, pero aparecen máximos subsidiarios, y la anchura de los picos (que es una medida de la incertidumbre en p) es apreciable. Para $n = 1$, la distribución tiene un pico en $p = 0$, en lugar de en los valores clásicos. Para este estado de energía más baja, la Mecánica Clásica y la Cuántica dan resultados muy diferentes.

La Figura 17.5 muestra que la incertidumbre relativa $\sigma_p \big/ \sqrt{\langle p^2 \rangle}$ disminuye conforme p aumenta. Exploraremos este resultado más cuantitativamente en los problemas del final del capítulo. El resultado contraituitivo de la Ecuación (17.14) —que la incertidumbre relativa en el momento es constante— es un artefacto de la caracterización de la distribución consistente en dos picos ampliamente separados por una varianza, en lugar de el análisis de cada pico individualmente.

SUPLEMENTO

17.5 Un experimento mental usando una partícula en una caja tridimensional

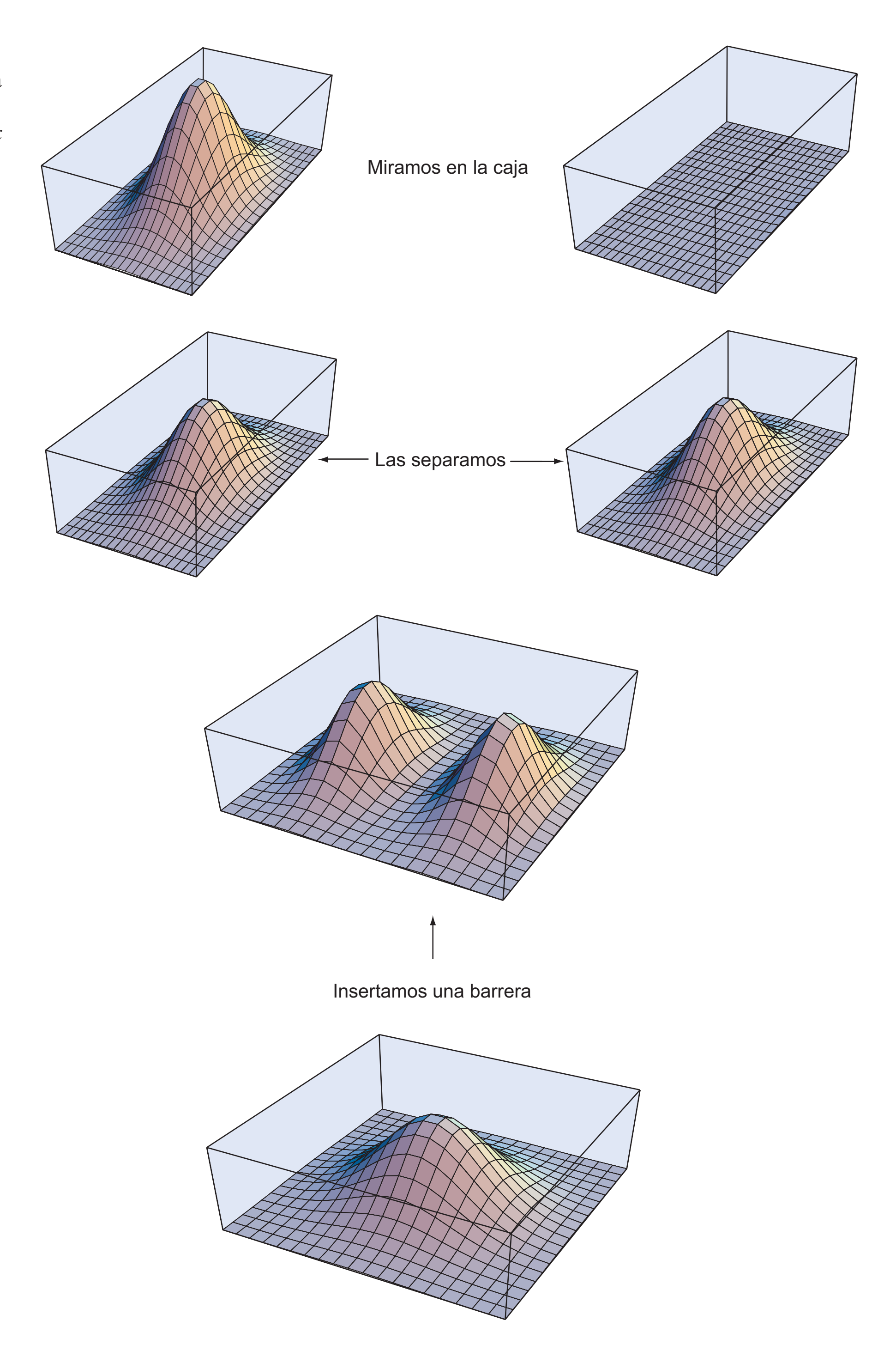
Pensemos en el siguiente experimento: se pone una partícula en una caja opaca, y la tapa se cierra herméticamente. Desde fuera, se introduce un tabique en la caja, dividiéndola en dos volúmenes estancos iguales. Esta división permite que la caja inicial se separe en dos cajas con volúmenes estancos separados, cada uno de ellos con el mismo volumen. Estas dos cajas se separan enviando una de ellas a la Luna. Finalmente, un observador abre una de las cajas. El observador encuentra que la caja que ha abierto está o bien vacía o bien contiene la partícula. Desde el punto de vista de la Mecánica Clásica este es un experimento sencillo. Si la caja que se abrió estaba vacía, la mitad de la caja estaba vacía cuando se introdujo el tabique inicialmente. ¿Cómo vería este problema desde el punto de vista cuántico? Las etapas individuales se ilustran en la Figura 17.6.

Inicialmente, sólo sabemos que la partícula está en alguna parte de la caja, antes de que se introduzca el tabique. Puesto que la partícula muestra una dualidad onda partícula, su posición no se puede determinar exactamente. Si se definen dos estados propios del operador posición, ψ_{izq} y ψ_{der}, entonces la función de onda inicial viene dada por

$$\psi = a\psi_{izq} + b\psi_{der}, \text{ donde } |a|^2 + |b|^2 = 1 \tag{17.17}$$

En la figura, se ha supuesto que $a = b$. El cuadrado de la función de onda es no nulo en cualquier parte de la caja y tiende a cero en las paredes. Cuando se inserta el tabique,

FIGURA 17.6
Experimento mental que usa una partícula en una caja. El cuadrado de la función de onda se representa según la coordenadas x e y de la caja.



lo que acabamos de decir sigue siendo cierto, excepto que ahora la función de onda también tiende a cero en el tabique. Clásicamente, la partícula está bien en la parte izquierda o bien en la parte derecha de la caja combinada, pesea a que no sabemos cuál de estas posibilidades se da.

Desde la perspectiva mecanocuántica, un enunciado definitivo como éste no se puede hacer. Sólo podemos decir que existe la misma probabilidad de encontrar a la partícula en cada una de las dos partes de la caja original. Por tanto, cuando se separan las dos mitades de la caja, la integral del cuadrado de la función de onda es un medio en cada una de las cajas pequeñas.

Ahora la caja se ha abierto. Esto equivale a aplicar el operador posición a la función de onda de la Ecuación (17.17). De acuerdo con la discusión del Capítulo 14, la función de onda se transforma en ψ_{izq} o ψ_{der}. No sabemos cuál de ellas será la función de onda final del sistema, pero sabemos que en un número grande de medidas la probabilidad de encontrar a la partícula en la mitad izquierda es a^2. Supongamos el caso mostrado en la parte superior de la Figura 17.6 en el que la partícula se encuentra en la caja de la izquierda. *¡En este caso, la integral del cuadrado de la función de onda en esa caja, en el momento en el que miramos en la caja, cambia instantáneamente de 0.5 a 1.0, y la integral del cuadrado de la función de onda en la otra caja cae de 0.5 a cero!* Como este resultado no depende de la distancia de separación entre las cajas, esta distancia se puede hacer suficientemente grande para que las cajas no estén acopladas por ninguna fuerza física. Aun así, la caja uno "sabe" instatáneamente el resultado de la otra caja. Esta es la interpretación de la Mecánica Cuática atribuida a la escuela de Copenhage de Niels Bohr, que otorga al acto de la medida un papel central en el resultado del experimento. Casi 80 años después de la formulación de la teoría cuántica, la búsqueda de una teoría "libre del observador" todavía no ha conducido a una alternativa aceptable a la interpretación de la escuela de Copenhage.

Antes de juzgar este escenario como irreal, y aceptar la visión clásica de que la partícula está realmente en una parte de la caja o en la otra, echemos otro vistazo a la Figura 14.3. Lo mostrado en ella demuestra, claramente, que el resultado de un experimento con sistemas mecanocuánticos *preparados idénticamente* es inherentemente probabilístico. Por tanto, la función de onda para un sistema individual se debe formular de tal forma que incluya todos los posibles resultados de un experimento. Esto significa que, en general, dicha función describe un estado superposición. El resultado de que las medidas en sistemas preparados idénticamente dan lugar a diferentes resultados ha sido ampliamente documentado en experimentos a nivel atómico, y esto excluye la certidumbre en la afirmación clásica de que la partícula está en una parte de la caja o en la otra. ¿Dónde aparece el límite clásico en este caso? Por ejemplo, podríamos preguntarnos por qué el movimiento de un ser humano no está descrito por la ecuación de Schrödinger en lugar de la segunda ley de Newton, si cada átomo de nuestro cuerpo está descrito por la Mecánica Cuántica. Este asunto es un área activa de investigación y la imagen actual es que la función de onda superposición de un sistema macroscópico es inestable debido a las interacciones con el entorno. El estado superposición decae, muy rápidamente a uno de sus términos. Este decaimiento hace que el extraño comportamiento característico de los estados superposición mecnocuánticos no se observen en grandes "sistemas clásicos"

SUPLEMENTO

17.6 Estados entrelazados, teletrasporte y computadores cuánticos

Como discutimos en la sección anterior, un estado mecanocuántico puede ser una superposición de dos estados propios de un operador. En este caso,

$$\psi = a\psi_{izq} + b\psi_{der}, \text{ donde } |a|^2 + |b|^2 = 1 \tag{17.18}$$

Nótese que esta función de onda no es una función propia del operador posición. Por tanto, en una medida individual de la posición de la partícula obtendremos *izquierda* o *derecha*. No hay forma de saber cuál de esos valores mediremos, pero sabemos que la probabilidad relativa de obtener estos dos resultados viene dada por el cociente $|a|^2/|b|^2$. Este resultado es característico de la **superposición** para una partícula única.

La superposición tiene unas consecuencias adicionales inesperadas cuando dos partículas mecanocuánticas están fuertemente acopladas de forma que dan lugar a un entrelazamiento de las dos partículas. El **entrelazamiento** se puede ilustrar con el siguiente experimento, que se muestra en la Figura 17.7. Un haz de fotones incide sobre $BaTiO_3$ cristalino y transparente. La dirección del vector campo eléctrico de los fotones solamente puede tener dos valores posibles, que denotamos como horizontal (H) y vertical (V) con respecto a una dirección conveniente del experimento. Estas direcciones son los

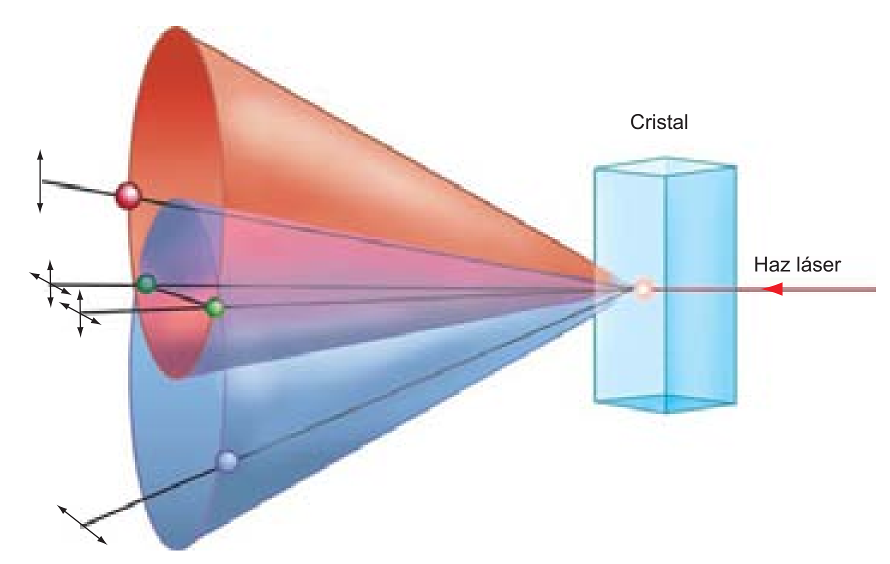


FIGURA 17.7
Descripción esquemática de la producción de dos fotones entrelazados por deconversión paramétrica. Los fotones emitidos con las trayectorias representadas por el cono rojo tienen polarización vertical y los emitidos en las trayectorias representadas por el cono azul tienen polarización horizontal. Los fotones emitidos según las trayectorias representadas por la intersección de los dos conos están entrelazados.

posibles estados de **polarización** del fotón. Un número pequeño de fotones incidentes se desdobla en dos fotones separados en un proceso llamado deconversión paramétrica. Cada fotón tiene una frecuencia mitad de la del fotón incidente.

Si se mide el estado de polarización de uno de los fotones emergentes con frecuencia mitad de la original, econtramos que es igualmente probable que sea H o V. Esto no es sorprendente. Sin embargo, una medida posterior del estado de polarización del segundo fotón da lugar al siguiente resultado sorprendente. En lugar de obtener H o V al azar, el estado de polarización del segundo fotón está fuertemente correlacionado con el estado del primer fotón. ¡*Para cualquier medida de polarización del primer fotón, la otra polarización del segundo fotón se medirá con un 100% de certeza*! Nos referiremos a estos dos fotones como “entrelazados” para indicar que están acoplados uno a otro de esta forma esencial. Pese a que el resultado de la medida del primer fotón es probabilística, el resultado de una medida posterior del segundo fotón es totalmente determinística. El entrelazamiento, pese a que es susceptible de ser destruido por fuerzas externas puede, en principio, mantenerse por un periodo indefinido.

Basándonos en los resultados experimentales, este estado entrelazado se puede describir por la función de onda de dos partículas de Ecuación (17.19):

$$\psi_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1(H)\psi_2(V) + \psi_1(V)\psi_2(H)) \qquad (17.19)$$

donde los subíndices 1 y 2 se refieren a los dos fotones. Una medida de la polarización de uno de los fotones entrelazados proyectará ψ_{12} bien en el estado $\psi_1(H)\psi_2(V)$ o el estado $\psi_1(V)\psi_2(H)$ con probabilidades iguales. Nótese que esta función de onda no es una función propia de ningún operador de una partícula. Por tanto, no tiene sentido hablar del valor de un observable para una de las partículas en un sistema entrelazado. En lugar de ello, podemos decir que o bien la polarización del fotón 1 es H y que la del fotón 2 es V, o viceversa.

Sigamos a continuación el camino de uno de los fotones un poco más allá. Los fotones de la Figura 17.7 pueden viajar separados largo tiempo antes de medir la polarización de cualquiera de ellos. Antes de efectuar una medida, ninguno de los fotones tiene una polarización bien definida, porque la función de onda mostrada en la Ecuación (17.19) no es una función propia del operador polarización de ninguno de los fotones. Medimos entonces la polarización de uno de los fotones. La función de onda de la Ecuación (17.19) predice que la polarización del otro fotón instantáneamente toma el valor no medido para el primer fotón. Esta consecuencia del entrelazamiento fué apuntada por Einstein y la denominó “acción fantasma a distancia” para indicar que creía que era un serio defecto de la Mecánica Cuántica.

Hasta la última década, no se pudieron realizar experimentos para comprobar este comportamiento. Sin embargo recientes experimentos han confirmado que la Mecánica

Cuántica predice correctamente los resultados experimentales. Vamos a citar brevemente varios de estos resultados. Si un neutrón de un par entrelazado pasa a través de una doble rendija, el otro neutrón genera un patrón de difracción. Dos electrones entrelazados se han difractado en una doble rendija. Actúan como una única partícula coherente con una longitud de onda que es la mitad de la de un solo electrón. Esto es así porque la longitud de onda λ está dada por $\lambda = h/m\mathrm{v}$, y $m = 2m_{electrón}$ para un par entrelazado. Estos resultados descifran un concepto central de la Física Clásica, a saber, que los cambios en un sistema en una posición distante solamente se pueden transmitir por campos de fuerzas. ¿Hay quizás otra explicación de este resultado que no implique el proceso de medida en un papel central como lo hace la Mecánica Cuántica? Después de aproximadamente 80 años de estudio de la Mecánica Cuántica, esta cuestión permanece abierta.

¿Sugiere el entrelazamiento que la información se puede transmitir instantáneamente a una distancia arbitrariamente larga? Para responder a esta cuestión, consideremos cuánta información sobre el sistema se puede transimitir a una posición distante, primero para un sistema clásico y luego para un sistema mecanocuántico. Clásicamente, se crea una copia de la información original u objeto en la posición distante. Un sistema clásico se puede copiar tanto como se desee y la precisión de la copia solamente está limitada por la calidad de las herramientas usadas. En principio, las copias se pueden hacer tan bien que sean indistinguibles de la original. La velocidad con la que se transfiere la información está limitada por la velocidad de la luz. En contraste, la información necesaria para hacer una copia de un sistema mecanocuántico no se puede obtener, porque es imposible determinar el estado de un sistema exactamente mediante una medida. Si la función de onda del sistema viene dada por

$$\psi = \sum_{m} b_m \phi_m \tag{17.20}$$

donde ϕ_m son las funciones propias de un operador mecanocuántico apropiado, los experimentos sólo pueden determinar las magnitudes absolutas $|b_m|^2$. Esta no es suficiente información para determinar al función de onda. Por tanto, la información necesaria para hacer una copia no está disponible. Hacer una copia de un sistema mecanocuántico constituye, también, una violación del principio de incertidumbre de Heisenberg. Si se pudiera hacer una copia, se podría medir fácilmente el momento de una de las copias y medir la posición de la otra copia. Si esto fuera posible, tanto el momento como la posición se podrían conocer simultáneamente.

Dadas esas limitaciones de conocimiento de los sistemas mecanocuánticos, ¿cómo podemos transportar un sistema mecanocuántico a una posición distante, y cómo está relacionada esta transferencia con el entrelazamiento? Consideremos el siguiente experimento descrito por Anton Zeilinger en *Scientific American*, abril 2000, en el que un fotón de una posición fue recreado en una segunda posición. Pese a que en este experimento se usaron fotones, no hay razón, en principio, por la que no se pudieran transferir de la misma forma átomos o moléculas de una posición a otra.

Roberto y Alicia están en localizaciones distantes y comparten un par de fotones entrelazados, de los cuales Roberto tiene el fotón B y Alicia el fotón A como se muestra en la Figura 17.8. Cada uno de ellos almacena cuidadosamente su fotón de forma que se mantiene el entrelazado. Un tiempo después, Alicia tiene otro fotón que llamamos X, que le gustaría enviárselo a Roberto. ¿Cómo puede hacer esto? Ella no puede medir el estado de polarización directamente y enviar esta información a Roberto, porque el acto de medida cambiaría el estado del fotón. En lugar de ello, entrelaza X y A.

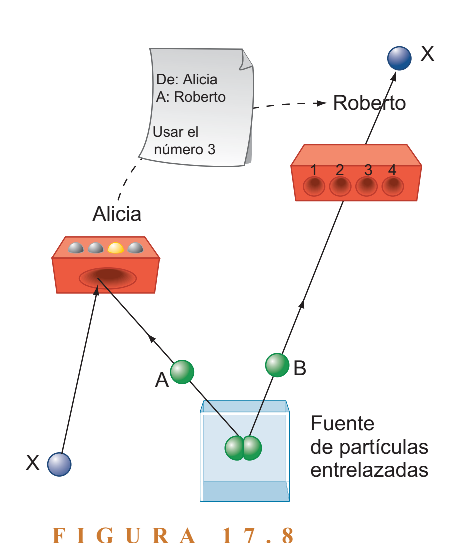


FIGURA 17.8
Teletransporte del fotón X de Alicia a Roberto. Nótese el canal de comunicación clásico que usa Alicia para comunicar el resultado de su medida de A y X a Roberto.

¿Cuáles son las consecuencias del entrelazamiento de A y X sobre B? Sabemos que cualquiera que sea el estado que tenga X, A deberá tener el estado ortogonal. Si X está polarizado verticalmente (horizontalmente), entonces A deberá estar polarizado horizontalmente (verticalmente). Sin embargo, la misma lógica se debe aplicar a A y B porque también están entrelazados. Cualquier estado que tenga A, B debe tener el estado ortogonal. Si el estado de B es ortogonal al de A y el estado de A es ortogonal al de X, *entonces los estados de* B y X *deben ser idénticos*. Esto se sigue del hecho de que solamente hay dos posibles funciones propias del operador polarización.

¿Que se ha conseguido con este experimento? El fotón B adquiere la polarización original del fotón X de Alicia y es, por tanto, idéntico en todo al estado original de X. Sin embargo, el estado de X se ha cambiado irreversiblemente en la posición de Alicia, porque para saber que los fotones A y X se han entrelazado con éxito, Alicia ha pasado ambos fotones a través de un detector. Por tanto, las propiedades de X se han cambiado en la posición de Ali-

cia y transferido a la posición de Roberto. Este proceso se denomina **teletransporte**, definida como la transferencia del estado cuántico de una localización a otra. Nótese que el principio de incertidumbre no se ha violado porque el fotón ha sido teletransportado en lugar de copiado.

Mantener el entrelazamiento de pares *A* y *B,* y *A* y *X* es el ingrediente crucial del teletransporte. Ni Roberto ni Alicia conocen el estado de *X* al comienzo o al final del experimento. Esto es así porque ninguno de ellos ha medido directamente el estado del fotón. Si lo hubieran hecho, habrían cambiado irreversiblemente el estado del fotón. Sólo fue posible recrear el fotón en la localización de Robert, porque no determinaron el estado del fotón.

Si el resultado precedente fuera el único resultado posible del entrelazamiento de *A* y *X* de Alicia, la transmisión de información de Alicia a Roberto sería instantánea, independientemente de la distancia entre ellos. Por tanto, sería más rápida que la velocidad de la luz. Desgraciadamente, resulta que el entrelazamiento de Alicia de *A* y *X* tiene cuatro resultados posibles, que no discutiremos más que para decir que cada uno de ellos es igualmente probable en el entrelazamiento de un par de fotones individuales. Pese a que no hay forma de predecir cuál de los cuatro resultados se dará, Alicia tiene detectores que le dirán *después del suceso*, qué resultado ha tenido lugar.

En cada uno de esos resultados, el entrelazado de *A* y *X* se transfiere a *B*, pero en tres de los cuatro, Roberto debe llevar a cabo una operación sobre *B*, tal como una rotación de su polarización un ángulo fijado, con objeto de hacer *B* idéntico a *X*. ¿Cómo afecta esto a lo que Roberto conoce de *B*? Sin saber cuál de los cuatro resultados ha detectado Alicia, Roberto no sabe cómo se ha transformado su fotón. Solamente si Alicia le envía el resultado de su medida Roberto sabrá qué debe hacer para que *B* sea indistinguible de *X*. Es la necesidad de esta información adicional lo que limita la velocidad de transferencia de la información cuántica a través de la teletransporte. Pese a que el estado del fotón *B* de Roberto se transforma instantáneamente cuando Alicia entrelaza *A* y *X*, él no puede interpretar su resultado sin información adicional de ella. Como la información de Alicia se debe enviar a Roberto usando métodos convencionales tales como el teléfono, fax o e-mail, el proceso global de teletransporte está limitado por la velocidad de la luz. Pese a que el estado de las partículas entrelazadas cambia instantáneamente, la transmisión de la información utilizando el entrelazado no puede proceder más rápido que la velocidad de la luz.

En principio, podría usarse la misma técnica para teletransportar un átomo, una molécula o incluso un organismo. El requisito primario es que debe ser posible crear pares entrelazados de los objetos a teletransportar. El experimento inicial fue llevado a cabo con fotones porque se dispone de métodos experimentales para entrelazar fotones. Como discutimos antes, los estados entrelazados son frágiles y pueden decaer a una única función propia del operador, rápidamente, a través de interacciones con el ambiente. Esto es especialmente cierto en sistemas que contienen un gran número de átomos. Sin embargo, ha sido posible entrelazar átomos y, parece que alcanzable, entrelazar pequeñas moléculas.

El entrelazado tiene otras aplicaciones interesantes. Proporciona la base de los **computadores cuánticos**, que existen actualmente sólo como concepto. Tal computador sería más potente que el supercomputador más grande actualmente disponible. ¿En qué difiere un computador cuántico de uno clásico? En un computador clásico, la información se almacena en bits. Un **bit**, generalmente toma la forma de un objeto macroscópico como un hilo o un elemento de memoria que se puede describir en términos de una propiedad tal como el voltaje. Se usan dos rangos diferentes de voltaje para representar los números 0 y 1. En este sistema binario, una memoria de *n* bits puede tener 2^n estados posibles en el intervalo entre 00000. . .00 y 11111. . . 11. La información textual y las imágenes se puede almacenar en forma de tales estados. Las operaciones matemáticas o lógicas se pueden representar como transformaciones entre tales estados de la memoria. Las puertas lógicas operan sobre cadenas binarias para llevar a cabo las operaciones matemáticas. El software proporciona un conjunto de instrucciones para dirigir los datos a través de las puertas lógicas que son el corazón del hardware del computador. Esta es la base sobre la que operan los computadores clásicos.

El proceso de la información tiene un aspecto muy diferente en los sistemas mecanocuánticos. La diferencia aparece porque un sistema mecanocuántico puede ser una superposición de estados cuánticos diferentes. Esto puede ilustrarse considerando un fotón. Como hemos visto, el estado de polarización de un fotón se puede describir por un estado entrelazado que es una superposición lineal de ambas polarizaciones posibles, *H* y *V*. El estado de un fotón, por tanto, es simultáneamente una combinación lineal de 0 y 1. Este análogo cuántico del bit, en el que

dos números caracterizan la entidad, se llama **qubit**. Mientras que un conjunto de tres bits puede almacenar sólo uno de ocho números, un conjunto entrelazado de 3-qubit está en una superposición de las ocho posibles cadenas binarias de longitud 3. Más generalmente, un conjunto entrelazado de M-qubites está en una superposición de los 2^M posibles cadenas binarias de longitud M. Si se puede procesar esta señal de entrada, usando puertas cuánticas sin destruir el entrelazado, se pueden hacer 2^M cálculos simultáneos ($\sim 10^{30}$ para $M = 100$) en paralelo por un computador cuántico de M-qubit.

La ventaja significativa de velocidad ganada por este computador paralelo es la que hace que la computación cuántica sea un área de investigación intensiva en ciencia e ingeniería. Este campo de investigación inicilmente pareció ser de primordial interés como un laboratorio de Mecánica Cuántica. Sin embargo, el descifrado de los códigos de encriptación se ha identificado como un área en la que los computadores cuánticos serían, de lejos, mucho más potentes que el más grande de los supercomputadores actualmente disponibles. Una de las primeras aplicaciones de la criptografía es la codificación de los datos sensibles que se envían por Internet. Por tanto, se espera que los computadores cuánticos tengan un papel más importante en la tecnología de las comunicaciones si se consigue desarrollar su potencial teórico.

Deben salvarse tres grandes obstáculos para construir un computador cuántico: el entrelazado de qubits reales, el mantenimiento del entrelazado un tiempo bastante grande para permitir que se lleven a cabo los cálculos y la extracción del resultado deseado de la superposición de los posibles resultados. Los iones atrapados en campos electromagnéticos y espines nucleares sobre diferentes átomos de una molécula se han entrelazado con éxito y son modelos útiles como computadores cuánticos. Sin embargo, la última meta es un dispositivo de estado sólido que sea compatible con la tecnología microelectrónica actual. El entrelazamiento se puede mantener mejor en sistemas que están aislados del entorno, pero no se puede intercambiar con un sistema completamente aislado. Por tanto, superar este obstáculo supondría un compromiso entre fácil acceso y longevidad de un dispositivo entrelazado. El tercer obstáculo aparece porque la medida del valor de un observable de un estado entrelazado colapsa el estado al azar en uno de los muchos posibles estados superposición. Para nuestro hipotético conjunto de 100 qubit, obtendríamos al azar una de las 10^{29} posibles respuestas. Sin embargo, los investigadores han determinado que es posible manipular el estado entrelazado con una serie de estados lógicos, lo que tiene el efecto de aumentar la probabilidad de obtener el resultado de interés en el colapso del estado entrelazado. Una introducción a la computación cuántica se puede encontrar en el número de Noviembre 6, 2000, de *Chemical and Engineering News.*

Vocabulario

bit
conmutar
conmutador
computador cuántico
desviación estándar
entrelazado
experimento de Stern-Gerlach
paquete de ondas
polarización
principio de incertidumbre de Heisenberg
qubit
superposición
teletransporte

Cuestiones sobre conceptos

C17.1 ¿Por qué el experimento de Stern-Gerlach demuestra que el operador "meedir la componente z del momento magnético de un átomo de Ag" tiene sólo dos funciones propias con valores propios que tienen la misma magnitud y signo opuesto?

C17.2 ¿Qué resultado del experimento de Stern-Gerlach nos permite concluir que los operadores para las componentes z y x del momento magnético no conmutan?

C17.3 ¿Por qué se usa $\sqrt{\langle p^2 \rangle}$ en lugar de $\langle p \rangle$ para calcular la incertidumbre relativa para la partícula en la caja?

C17.4 ¿Por qué aumenta la incertidumbre relativa de x para la partícula en la caja cuando $n \rightarrow \infty$?

C17.5 ¿Por qué el concepto estadístico de varianza es una buena medida de la incertidumbre de una medida mecanocuántica?

C17.6 ¿Cómo concluimos de nuestro estudio de las funciones propias de la partícula en la caja que la incertidumbre en la posición tiene su valor mínimo para $n = 1$?

C17.7 ¿Cómo nos permite concluir el principio de incertidumbre de Heisenberg que no es posible efectuar una copia exacta de objetos mecanocuánticos?

C17.8 Explique el siguiente enunciado: si $\hbar = 0$, sería posible medir la posición y el momento de una partícula exacta y simultáneamente.

C17.9 ¿Por qué no es posible reconstruir la función de onda de un estado superposición mecanocuántico, a partir de experimentos?

C17.10 Echemos unvistazo más detallado a la Ecuación (17.6) y a la Figura 17.4. ¿Cómo cambiaría la Figura 17.4 si m aumentase? Generalize sus conclusiones para establecer en que medida se conoce el momento si la posición se conoce exactamente .

Problemas

P17.1 Para los operadores lineales A, B y C, demuestre que $[\hat{A},\hat{B}\hat{C}] = [\hat{A},\hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A},\hat{C}]$.

P17.2 Evalue el conmutador $\left[(d/dx) - x, (d/dx) + x\right]$ aplicando los operadores a una función arbitraria $f(x)$.

P17.3 Evalue el conmutador $[\hat{x}, \hat{p}_x]$ aplicando los operadores a una función arbitraria $f(x)$. Sin hacer el cálculo, ¿qué valor esperamos que tenga el conmutador $[\hat{p}_x, \hat{x}]$?

P17.4 Evalúe el conmutador $[d/dx, x^2]$ aplicando los operadores a una función arbitraria $f(x)$.

P17.5 Evalúe el conmutador $[d^2/dx^2, x]$ aplicando los operadores a una función arbitraria $f(x)$.

P17.6 Evalúe el conmutador $[\hat{x}, \hat{p}_x^2]$ aplicando los operadores a una función arbitraria $f(x)$.

P17.7 Evalúe el conmutador $[\hat{x}(\partial/\partial y), \hat{y}]$ aplicando los operadores a una función arbitraria $f(x,y)$,

P17.8 Evalúe el conmutador $[\hat{p}_x, \hat{p}_x^2]$ aplicando los operadores a una función arbitraria $f(x)$.

P17.9 Evalúe el conmutador $[d/dr, 1/r]$ aplicando los operadores a una función arbitraria $f(r)$.

P17.10 Si la función de onda que describe un sistema no es función propia del operador $\hat{B}$, las medidas en sistemas preparados idénticamente darán resultados diferentes. La varianza de este conjunto de resultados se define en el análisis de errores como $\sigma_B^2 = \langle (B - \langle B \rangle)^2 \rangle$, donde B es el valor del observable en una medida única y $\langle B \rangle$ es el promedio de todas las medidas. Usando la definición de valor medio de los postulados mecanocuánticos, $\langle A \rangle = \int \psi^*(x)\,\hat{A}\psi(x)\,dx$, demuestre que $\sigma_B^2 = \langle B^2 \rangle - \langle B \rangle^2$.

P17.11 Revise el experimento de doble rendija del Problema ejemplo 17.2. Usando la misma geometría y la incertidumbre relativa en el momento, ¿qué momento del electrón dará una incertidumbre en la posición de 1.00×10^{-9} m? ¿Cuál es la razón entre la longitud de onda y el espaciado de la rendija para este momento? ¿Es de esperar un efecto de difracción pronunciado para esta longitud de onda?

P17.12 Revise el tubo de TV del Problema Ejemplo 17.3. Manteniendo todos los demás parámetros iguales, ¿qué energía del electrón dará lugar a una incertidumbre en la posición de 1.00×10^{-8} m?

P17.13 La velocidad de una bala de rifle es en torno a 900 m s^{-1}. Si la bala pesa 30 g, y la incertidumbre en su momento es 0.10%, ¿con qué precisión se puede medir la posición de la bala?

P17.14 Considere los resultados de la Figura 17.4 más cuantitativamente. Describa los valores de x y k mediante $x \pm \Delta x$ y $k_0 \pm \Delta k$. Evalúe Δx desde una distancia cero al punto en el que la envolvente de $\psi^*(x)\psi(x)$ se reduce a la mitad del valor de su pico. Evalúe Δk a partir de $\Delta k = \left|1/2(k_0 - k_{mín})\right|$ donde k_0 es el vector de ondas promedio de la serie de 21 ondas (11-ava de 21) y $k_{mín}$ corresponde a la 21-ava de las 21 ondas. ¿Está el valor estimado de $\Delta p\,\Delta x = \hbar\,\Delta k\,\Delta x$ en acuerdo razonable con el principio de incertidumbre de Heisenberg ?

P17.15 Aplique el principio de incertidumbre de Heisenberg para estimar la energía en el punto cero para la partícula en la caja.

a. Primero justifique la suposición $\Delta x \leq a$ y que, como resultado, $\Delta p \geq \hbar/2a$. Justifique el enunciado de que, si $\Delta p \geq 0$, no podemos saber que $E = p^2/2m$ es idénticamente cero.

b. Haga esta aplicación más cuantitativa. Suponga que $\Delta x = 0.50a$ y $\Delta p = 0.50\,p$ donde p es el momento del estado de más baja energía. Calcule la energía total de este estado basándose en estas suposiciones y compare el resultado con la energía del estado fundamental para la partícula en la caja.

c. Compare la estimación para Δp y Δx con las incertidumbres σ_p y σ_x deducidas más rigurosamente de la Ecuación (17.13).

P17.16 Otro importante principio de incertidumbre se encuentra en los sistemas que dependen del tiempo. Este principio relaciona el tiempo de vida de un estado Δt con la anchura medida de la energía del fotón ΔE asociada con el decaimiento de este estado a un estado estacionario del sistema. "Deduzca" la relación $\Delta E\,\Delta t \geq \hbar/2$ mediante los siguientes pasos.

a. Partiendo de $E = p_x^2/2m$ y $\Delta E = (dE/dp_x)\Delta p_x$, demuestre que $\Delta E = \mathrm{v}_x\,\Delta p_x$.

b. Usando $\mathrm{v}_x = \Delta x/\Delta t$, demuestre que $\Delta E \Delta t = \Delta p\ \Delta x \geq \hbar/2$.

c. Estime la anchura de una línea espectral originada en el decaimiento de un estado de tiempo de vida 1.0×10^{-9} s y 1.0×10^{-11} s en segundos inversos y en centímetros inversos.

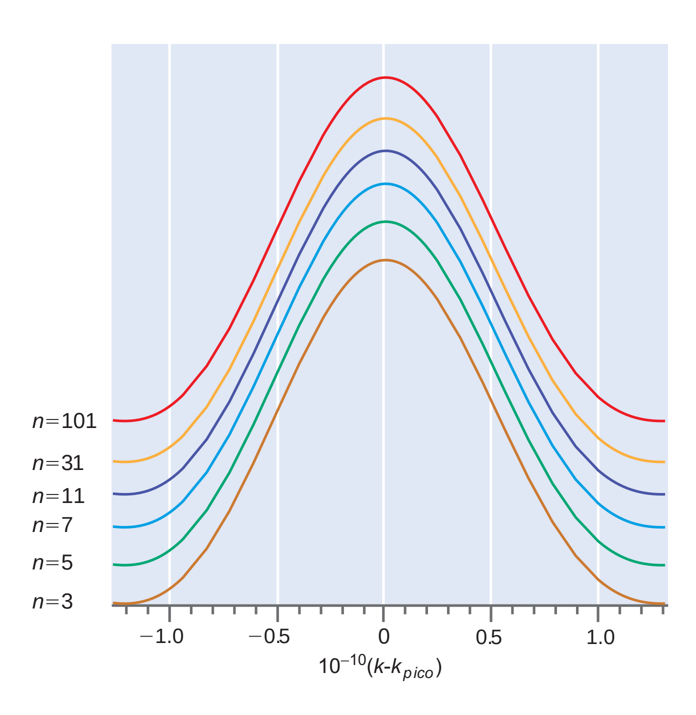
P17.17 En este problema, consideramos, con más detalle, los cálculos de σ_p y σ_x para la partícula en la caja, mostrada en la Figura 17.5. En particular, queremos determinar cómo depende la incertidumbre absoluta Δp_x y la incertidumbre relativa $\Delta p_x/p_x$ de un único pico correspondiente al momento más probable positivo o negativo, con el número cuántico n.

a. En primer lugar debemos relacionar k y p_x. A partir de $E = p_x^2/2m$ y $E = n^2h^2/8ma^2$, demuestre $p_x = nh/2a$.

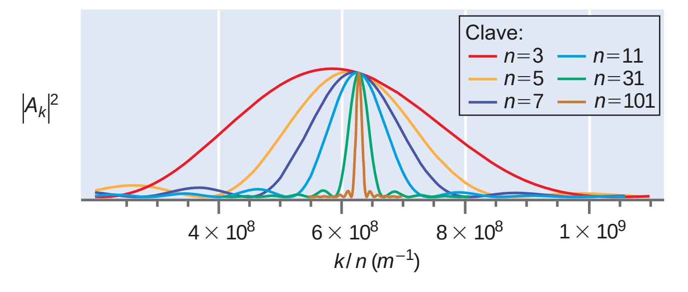
b. Use el resultado de la parte (a) junto con la relación que liga la longitud de la caja y las longitudes de onda permitidas, para obtener $p_x = \hbar k$.

c. Relacione Δp_x y $\Delta p_x/p_x$ con k y Δk.

d. El siguiente gráfico muestra $|A_k|^2$ frente a k–k_{pico}. Representando los resultados de la Figura 17.4 de esta forma, todos los picos aparecen al mismo valor de la abcisa. Las curvas sucesivas han sido desplazadas hacia arriba para evitar el solapamiento. Use la anchura del pico a la mitad de la altura $|A_k|^2$ como una medida de Δk. ¿Qué podemos concluir a partir de esta gráfica sobre la dependencia de Δp_x con n?



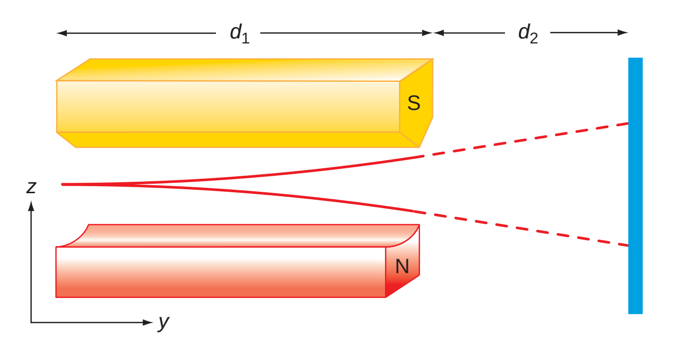
e. La siguiente gráfica muestra $|A_k|^2$ frente a k/n para $n = 3$, $n = 5$, $n = 7$, $n = 11$, $n = 31$ y $n = 101$. Use la anchura del pico a la mitad de la altura, $|A_k|^2$ como una medida de $\Delta k/n$. Usando las gráficas, determine la dependencia de $\Delta p_x/p_x$ con n. Una forma de hacer esto es suponer que la anchura depende de n ya que $(\Delta p_x/p_x) = n^{\alpha}$ donde α es una constante a determinar. Si esta relación es válida, una representación de $\ln(\Delta p_x/p_x)$ frente a $\ln n$ será lineal y la pendiente dará la constante a.



P17.18 ¿Qué es erróneo del siguiente argumento? Sabemos que las funciones $\psi_n(x) = \sqrt{2/a}\,\text{sen}(n\pi x/a)$ son funciones propias del operador energía total de la partícula en la caja de profundidad infinita. También sabemos que en la caja, $E = p_x^2/2m + V(x) = p_x^2/2m$. Por tanto, el operador para E_{total} es proporcional al operador de p_x^2. Debido a que los operadores p_x^2 y p_x commutan, como hemos demostrado en el Problema P17.8, las funciones $\psi_n(x) = \sqrt{2/a}\,\text{sen}(n\pi x/a)$ son funciones propias de ambos, los operadores energía total y momento.

P17.19 En este problema llevamos a cabo los cálculos que describen el experimento de Stern-Gerlach mostrado en la Figura 17.2. Clásicamente, un dipolo magnético $\boldsymbol{\mu}$ tiene la energía potencial $E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$. Si el campo tiene un gradiente en la dirección z, el momento magnético experimentará una fuerza, haciendo a que se desvíe en la dirección z. Como clásicamente $\boldsymbol{\mu}$ puede tomar cualquier valor en el intervalo $-|\mu| \leq \mu_z \leq |\mu|$, se observará un rango continuo de deflexiones positivas y negativas de un haz, según la dirección y. Desde una perspectiva mecnocuántica, las fuerzas son las mismas que en la descripción clásica, pero μ_z solamente puede tomar una serie de valores discretos. Por tanto, el haz incidente se desdobla en una serie discreta de haces que tienen deflexiones diferentes en la dirección z.

a. La geometría del experimento se muestra quí. En la región del imán, indicada por d_1, el átomo de Ag experimenta una fuerza constante. Continúa su movimiento en la región libre de fuerza indicada por d_2.



Si la fuerza dentro del imán es F_z, demuestre que $|z| = 1/2(F_z/m_{Ag})t_1^2 + t_2 v_z(t_1)$. Los tiempos t_1 y t_2 corresponden a las regiones d_1 y d_2.

b. Demuestre que suponiendo una pequeña deflexión,

$$|z| = F_z \left(\frac{d_1 d_2 + \frac{1}{2} d_1^2}{m_{Ag} v_y^2} \right)$$

c. El momento magnético del electrón viene dado por $|\mu| = g_S \mu_B / 2$. En esta ecuación, μ_B es el magnetón de Bohr y tiene el valor 9.274×10^{-24} J/Tesla. La razón giromagnética de los electrones g_S tiene el valor 2.00231. Si $\partial B_z / \partial z = 1000$ Tesla m^{-1} y d_1 y d_2 son 0.200 y 0.250 m, respectivamente, y $v_y = 500$ m s^{-1}, ¿qué valores de z se observarán?

P17.20 Consideremos la función de onda entrelazada para dos fotones,

$$\psi_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(H)\psi_2(V) + \psi_1(V)\psi_2(H))$$

Suponga que el operador polarización tiene las propiedades $\hat{P}_i \psi_i(H) = -\psi_i(H)$ y $\hat{P}_i \psi_i(V) = +\psi_i(V)$ donde $i = 1$ o $i = 2$.

a. Demuestre que ψ_{12} no es una función propia de $\hat{P}_1$ o $\hat{P}_2$.

b. Demuestre que cada uno de los dos términos de ψ_{12} es una función propia del operador polarización $\hat{P}_1$.

c. ¿Cuál es el valor promedio de la polarización P_1 que se medirá en sistemas preparados idénticamente? No es necesario hacer cálculos para responder esta cuestión.

Simulaciones, animaciones y problemas basados en la Web

W17.1 La simulación de la difracción de partículas por una sola rendija se usa para ilustrar la dependencia entre la incertidumbre en la posición y el momento. La anchura de la rendija y la velocidad de la partícula se varían usando deslizadores.

W17.2 El principio de incertidumbre de Heisenberg establece que $\Delta p \Delta x > \hbar/2$. En un experimento, es más probable que se varíe λ en lugar de p, donde λ es la longitud de onda de de Broglie de la partícula. La relación entre Δx y $\Delta\lambda$ se determinará usando una simulación. Δx se mide en función de $\Delta\lambda$ para un valor constante de λ, y en función de λ para un valor constante de $\Delta\lambda$.

W17.3 Se determina la incertidumbre en el momento para las funciones propias de la energía total para la partícula en la caja de profundidad infinita para varios valores del número cuántico n. Se determinará la función que describe la distribución en k,

$$g_n(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f_n(x) e^{-ikx} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^a \text{sen} \frac{n\pi x}{a} e^{-ikx} dx$$

Los valores de k para los que esta función tiene un máximo se compararán con el esperado para la partícula clásica de momento $p = \sqrt{2mE}$. Se investigará la anchura de k de la función $g_n(k)$ con n.

CAPÍTULO 18

Un modelo mecanocuántico para la vibración y la rotación de las moléculas

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

Una molécula tiene grados de libertad translacionales, vibracionales y rotacionales. Cada uno de ellos se pueden describir separadamente por sus propios espectros de energía y funciones propias de la energía. Como vimos en el Capítulo 15, la partícula en la caja es un modelo útil para analizar el grado de libertad traslacional. En este capítulo, se usa la Mecánica Cuántica para estudiar la vibración y rotación de una molécula diatómica. Primero consideramos el grado de libertad vibracional, modelado por el oscilador armónico. Como la partícula en la caja, el oscilador armónico mecanocuántico tiene un espectro de energía discreto. Formulamos entonces y resolvemos un modelo mecanocuántico para el movimiento rotacional. Este modelo proporciona una base para la comprensión del movimiento orbital de los electrones en torno a los núcleos de un átomo, así como de la rotación de una molécula en torno a sus ejes principales. ■

18.1 Resolución de la ecuación de Schrödinger para el oscilador armónico mecanocuántico

La discusión de la partícula libre y la partícula en la caja de los Capítulos 15 y 16 es útil para comprender cómo se describe el **movimiento translacional** con varios potenciales en el contexto de la dualidad onda-partícula. La aplicación de la Mecánica Cuántica a moléculas, requiere la discusión de otros dos tipos de movimiento que pueden sufrir las moléculas: **vibración** y **rotación**. En esta sección se formula un modelo mecanocuántico para la vibración y en las Secciones 18.2 y 18.3 uno para la rotación. En las secciones de revisión opcionales, Secciones18.6 y 18.7 se puede encontrar una revisión de los equivalentes clásicos de estos modelos cuánticos. Se pueden leer estas secciones antes de proseguir.

El movimiento vibracional más simple que se puede imaginar es el que tiene lugar en las moléculas diatómicas. La vibración implica un desplazamiento de los átomos de sus posiciones de equilibrio, que está dictado por la longitud del enlace químico entre los átomos. La energía necesaria para estirar el enlace químico se puede describir por una función potencial sencilla tal como la mostrada en la Figura 18.1. La existencia de un enlace químico estable implica que existe una energía mínima a alguna distancia internuclear, llamada **longitud de enlace**. La configuración de átomos en una molécula es dinámica en lugar de estática. Hay que pensar en el enlace químico como en un muelle en lugar de una barra rígida que conecta los dos átomos. La energía térmica aumenta la amplitud de vibración de los átomos en torno a sus posiciones de equilibrio. El potencial llega a ser gradualmente repulsivo a cortas distancias conforme las nubes electrónicas de los átomos se inter-

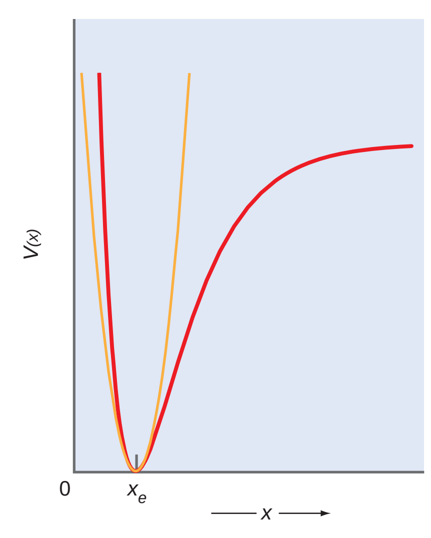


FIGURA 18.1
La energía potencial, $V(x)$, en función de la longitud de enlace, x, para una molécula diatómica. El cero de la energía se elige que sea el fondo del potencial. La curva roja describe un potencial realista en el que la molécula se disocia para grandes valores de x. La curva amarilla muestra un potencial armónico, $V(x) = (1/2)kx^2$, que es una buena aproximación al potencial realístico cerca del mínimo del pozo. x_e representa la longitud de enlace de equilibrio.



18.1 El oscilador armónico clásico

penetran. A grandes distancias el potencial se hace constante porque el solapamiento de los electrones entre los átomos, necesario para la formación del enlace químico, cae a cero

La forma exacta de $V(x)$ en función de x depende de la molécula bajo consideración. Sin embargo, como mostraremos en el Capítulo 19, sólo el primero o dos primeros niveles de energía de vibración más bajos están ocupados para la mayoría de las moléculas a T ~ 300 K. Por tanto, es una buena aproximación decir que la forma funcional de la energía potencial próxima a la longitud de enlace de equilibrio se puede representan por el potencial armónico

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \tag{18.1}$$

En la Ecuación (18.1), k es la **constante de fuerza** y no se debe confundir con el vector de ondas k o la constante de Boltzmann. Para moléculas débilmente ligadas o para altas temperaturas, se usará el potencial más realista de Morse (curva roja en la Figura 18.1) discutido en la Sección 19.3. La vibración se estudia en las coordenadas del centro de masas porque lo que interesa es el movimiento relativo de los átomos. La transformación de dichas coordenadas significa que en lugar de tener dos átomos de masas m_1 y m_2 oscilando en torno a su centro de masas, consideramos el problema matemático equivalente de una única masa reducida $\mu = (m_1 m_2)/(m_1 + m_2)$ sujeta a una pared de masa infinita mediante un muelle de constante de fuerza, k (*véase* la Sección Opcional 18.6).

De la resolución del problema de la partícula en la caja, se infiere que la onda-partícula de masa μ vibrando en torno a la distancia de equilibrio está descrita por una serie de funciones de onda $\psi_n(x)$. Para encontrar esas funciones de onda y las correspondientes energías permitidas del movimiento vibracional, debemos resolver la siguiente ecuación de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\psi_n(x)}{dx^2} + \frac{kx^2}{2}\psi_n(x) = E_n\psi_n(x) \tag{18.2}$$

La solución de esta ecuación diferencial de segundo orden era muy bien conocida en otro contexto mucho antes del desarrollo de la Mecánica Cuántica. Simplemente diremos que las funciones de onda normalizadas son

$$\psi_n(x) = A_n H_n(\alpha^{1/2}x)e^{-\alpha x^2/2}, \text{para } n = 0, 1, 2, \ldots \tag{18.3}$$

PROBLEMA EJEMPLO 18.1

Demuestre que la función $e^{-\beta x^2}$ satisface la ecuación de Schrödinger para el oscilador armónico. ¿Qué condiciones se establecen para β? ¿Cuánto vale E?

Solución

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\psi_n(x)}{dx^2} + V(x)\psi_n(x) = E_n\psi_n(x)$$

$$\begin{aligned}-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2(e^{-\beta x^2})}{dx^2} + V(x)(e^{-\beta x^2}) &= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d(-2\beta x e^{-\beta x^2})}{dx} + \frac{1}{2}kx^2(e^{-\beta x^2}) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu}(-2\beta e^{-\beta x^2}) + \frac{\hbar^2}{2\mu}(-4\beta^2 x^2 e^{-\beta x^2}) \\ &\quad + \frac{1}{2}kx^2(e^{-\beta x^2})\end{aligned}$$

La función es una función propia del operador energía total sólo si se cancelan los dos últimos términos:

$$\hat{H}_{total}e^{-\beta x^2} = \frac{\hbar^2\beta}{\mu} e^{-\beta x^2} \text{ si } \beta^2 = +\frac{1}{4}\frac{k\mu}{\hbar^2}$$

Finalmente, $E = \dfrac{\hbar^2\beta}{\mu} = \dfrac{\hbar^2}{\mu}\sqrt{\dfrac{1}{4}\dfrac{k\mu}{\hbar^2}} = \dfrac{\hbar}{2}\sqrt{\dfrac{k}{\mu}}$

En la ecuación anterior, se han combinado varias constantes para obtener una nueva constante, $\alpha = \sqrt{k\mu/\hbar^2}$ y la constante de normalización A_n viene dada por

$$A_n = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}}\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \tag{18.4}$$

La solución se escribe de esta manera porque el conjunto de funciones $H_n(\alpha^{1/2}x)$ es bien conocido en matemáticas, como los **polinomios de Hermite**. Las primeras funciones propias $\psi_n(x)$ son

$$\psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-(1/2)\alpha x^2} \tag{18.5}$$

$$\psi_1(x) = \left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/4} x\, e^{-(1/2)\alpha x^2}$$

$$\psi_2(x) = \left(\frac{\alpha}{4\pi}\right)^{1/4} (2\alpha x^2 - 1) e^{-(1/2)\alpha x^2}$$

$$\psi_3(x) = \left(\frac{\alpha^3}{9\pi}\right)^{1/4} (2\alpha x^3 - 3x) e^{-(1/2)\alpha x^2}$$

donde $\psi_0, \psi_2, \psi_4, \ldots$ son funciones pares de x, para las que $\psi(x) = \psi(-x)$, mientras que $\psi_1, \psi_3, \psi_5, \ldots$ son funciones impares de x para las que $\psi(x) = -\psi(-x)$.

Del mismo modo que se aplicaron las condiciones límite en la partícula en la caja, aquí se requiere que las amplitudes de las funciones de onda permanezcan finitas a grandes valores de x. Como para la partícula en la caja, estas condiciones límite dan lugar a la cuantización. En este caso, la condición de cuantización no es fácil de obtener. Sin embargo, puede demostrarse que la amplitud de las funciones de onda se aproxima a cero para grandes valores de x sólo si se cumple la siguiente condición:

$$E_n = \hbar\sqrt{\frac{k}{\mu}}\left(n + \frac{1}{2}\right) = h\nu\left(n + \frac{1}{2}\right) \text{ donde } n = 0, 1, 2, 3, \ldots \tag{18.6}$$



18.2 Niveles de energía y funciones propias del oscilador armónico

Vemos de nuevo otra vez que la imposición de las condiciones límite da lugar a un espectro discreto de energía. Al revés que en el análogo clásico, la energía almacenada en un oscilador armónico mecanocuántico solamente puede tomar ciertos valores. Como para la partícula en la caja, el estado más bajo accesible del sistema tiene energía no nula y se denomina como energía en el punto cero. La frecuencia de la oscilación viene dada por

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{18.7}$$

PROBLEMA EJEMPLO 18.2

a. ¿Es $\psi_1(x) = (4\alpha^3/\pi)^{1/4} x\, e^{-(1/2)\alpha x^2}$ una función propia del operador energía cinética? ¿Es una función propia del operador energía potencial?

b. ¿Cuál es el valor medio de las energías cinética y potencial para un oscilador mecanocuántico en este estado?

Solución

a. Como se discutió en el Capítulo 17, ni el operador energía potencial ni el operador energía cinética conmutan con el operador energía total. Por tanto, como $\psi_1(x) = (4\alpha^3/\pi)^{1/4} x\, e^{-(1/2)\alpha x^2}$ es una función propia del operador energía total, no es una función propia de los operadores energía potencial y cinética.

b. El cuarto postulado establece cómo se puede calcular el valor promedio de un observable. Debido a que

$$\hat{E}_{potencial}(x) = V(x) \quad \text{y} \quad \hat{E}_{cinética}(x) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2}$$

entonces

$$\langle E_{potencial}\rangle = \int \psi_1^*(x)\; V(x)\psi_1(x)dx$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/4} xe^{-(1/2)\alpha x^2}\left(\frac{1}{2}kx^2\right)\left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/4} xe^{-(1/2)\alpha x^2}dx$$

$$= \frac{1}{2}k\left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2}\int_{-\infty}^{\infty} x^4e^{-\alpha x^2}dx = k\left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2}\int_{0}^{\infty} x^4e^{-\alpha x^2}dx$$

Se pueden cambiar los límites como se indica en la última integral debido a que la integrtal es una función par de x. Para obtener la solución, se usa la integral estándar siguiente:

$$\int_0^{\infty} x^{2n}e^{-a x^2}d\,x = \frac{1\bullet 3\bullet 5\bullet\bullet\bullet(2n-1)}{2^{n+1}a^n}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

Los valores calculados para el potencial medio y la energía cinética son

$$\langle E_{potencial}\rangle = \frac{1}{2}k\left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2}\left(\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\right)\frac{3}{4\alpha^2}$$

$$= \frac{3k}{4\alpha} = \frac{3}{4}\hbar\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\langle E_{cinética}\rangle = \int \psi_1^*(x)\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{d\,x^2}\right)\psi_1(x)dx$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/4} xe^{-(1/2)\alpha x^2}\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{d\,x^2}\right)\left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/4} xe^{-(1/2)\alpha x^2}dx$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2}\int_{-\infty}^{\infty}(\alpha^2x^4 - 3\alpha x^2)e^{-\alpha x^2}dx$$

$$= -\frac{\hbar^2}{\mu}\left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2}\int_{0}^{\infty}(\alpha^2x^4 - 3\alpha\, x^2)e^{-\alpha x^2}dx$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2}\left(\alpha^2\left[\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\frac{3}{4\,\alpha^2}\right] - 3\alpha\left[\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\frac{1}{2\,\alpha}\right]\right)$$

$$= \frac{3}{4}\frac{\hbar^2\alpha}{\mu} = \frac{3}{4}\hbar\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Nótese que del mismo modo que para el oscilador armónico clasico (*véase* la sección Revisión Opcional 18.6), los valores medios de las energías cinética y potencial son iguales. Cuando la energía cinética toma su valor máximo, la energía potencial es cero y viceversa. Promediando a lo largo de un periodo de oscilación, el oscilador almacena tanta energía cinética como energía potencial tenga. En general, encontramos que para el n-ésimo estado ,

$$\langle E_{cinética,n}\rangle = \langle E_{potencial\,,n}\rangle = \frac{\hbar}{2}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\left(n+\frac{1}{2}\right)$$

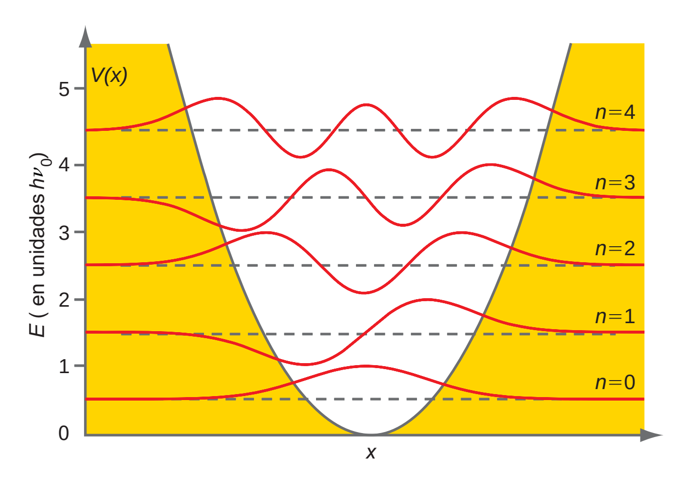


FIGURA 18.2
Se representan las primeras funciones propias del oscilador armónico mecanocuántico junto con la función potencial. A la izquierda se muestra la escala de energía. Se muestra la amplitud de las funciones propias sobreimpuestas al nivel de energía, con el cero de amplitud de las funciones propias indicado por la línea de trazos. El área amarilla indica la región prohibida clásicamente.

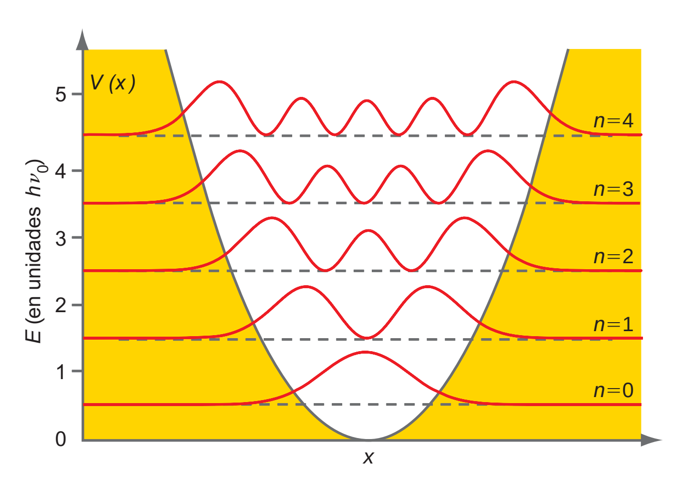


FIGURA 18.3
El cuadrado de las primeras funciones propias del oscilador armónico mecanocuántico (la densidad de probabilidad) se sobreimpone al espectro de energía y se representan ambos con la función potencial. El área amarilla indica la región prohibida clásicamente.

Como hemos hecho con la partícula en la caja, es útil representar $\psi(x)$ y $\psi^2(x)$ frente a x. En las Figuras 18.2 y 18.3 se muestran sobreimpuestas sobre la función de energía potencial.

Es instructivo comparar los resultados de la Mecánica Cuántica con los de la clásica. En Mecánica Cuántica el valor de x no se puede conocer si el sistema está en un estado propio del operador energía total, porque esos dos operadores no conmutan. Este punto ya apareció anterioremente al considerar la partícula en la caja. ¿Qué podemos decir acerca de x, la amplitud de vibración?

Un buen punto de partida es desarrollar una analogía a partir de lo que sabemos sobre la partícula en la caja. No es posible establecer cuál es la amplitud vibracional a un tiempo dado; sólo se puede calcular la probabilidad de que la amplitud vibracional tenga un valor particular x en un intervalo dx dado. Esta probabilidad está dada por $\psi^2(x)\,dx$. Para el oscilador armónico clásico, se puede calcular también la probabilidad de encontrar un valor particular de x en el intervalo dx. Como la densidad de probabilidad varía inversamente con la velocidad, sus máximos valores se encuentran en los puntos de retorno y su valores mínimos se encuentran en $x = 0$. Para visualizar este comportamiento, imaginemos una bola rodando sin fricción sobre una pista parabólica, bajo la influencia de la gravedad. La bola se mueve rápidamente en el punto más bajo de la pista y momentáneamente cuando invierte la dirección en los puntos más elevados en cada cara de la pista. En la Figura 18.4 se comparan $\psi_{12}^2(x)$ y la densidad de probabilidad de encontrar una amplitud particular para un oscilador clásico con la misma energía total, en función de x. Se ha usado un número cuántico grande en la comparación, porque en el límite de altas energías (números cuánticos muy grandes), la Mecánica Clásica y la Cuántica dan el mismo resultado.

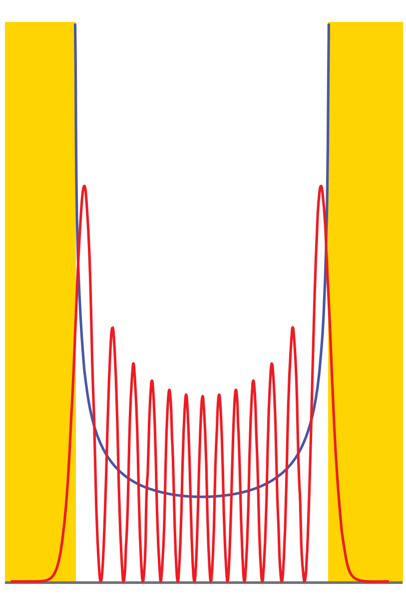


FIGURA 18.4
Densidad de probabilidad calculada para la amplitud vibracional para el 12º estado del oscilador mecanocuántico (curva roja). El resultado clásico se muestra en la curva azul. El área amarilla indica la región prohibida clásicamente.

La principal diferencia entre los resultados clásicos y cuánticos son las oscilaciones de $\psi_{12}^2(x)$, que están ausente en el resultado clásico. Sin embargo, para calcular la probabilidad de encontrar el valor de x para la amplitud de oscilación en el intervalo Δx, es necesario evaluar

$$\int_{-\Delta x/2}^{\Delta x/2} \psi^2(x)\,dx$$

en lugar de la densidad de probabilidad $\psi^2(x)$. Para números cuánticos grandes, el intervalo Δx en el que se calcula la probabilidad es grande en comparación con la distancia entre las oscilaciones vecinas de $\psi^2(x)$. Por tanto, las oscilaciones de la densidad de

probabilidad $\psi^2(x)$ se promedian, y los resultados clásicos y cuánticos concuerdan bien. El argumento es el mismo que usamos para obtener los resultados de la partícula en la caja, mostrados en la Figura 15.4.

Hemos trabajado con la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, cuyas funciones propias permiten calcular la densidad de probabilidad. Para describir la dependencia del tiempo de la amplitud de oscilación, hemos de considerar la función de onda total, $\Psi_n(x,t) = e^{-i\omega t}\psi_n(x)$. La amplitud espacial mostrada en la Figura 18.2 se modula mediante el factor $e^{-i\omega t}$, que tiene una frecuencia dada por $\omega = \sqrt{k/\mu}$. Debido a que $\Psi_n(x,t)$ es una onda estacionaria, las posiciones nodales mostradas en las Figuras 18.2 y 18.3 no se mueven con el tiempo.

Al mirar las Figuras 18.2 y 18.3, se aprecian varias similaridades con las Figuras 15.1 y 15.2, en las que se mostraron resultados equivalentes para la partícula en la caja. Las funciones propias son, de nuevo, ondas estacionarias, pero ahora están en una caja con una forma más complicada. Las funciones propias sucesivas suman una oscilación más en la "caja", y la amplitud de la función de onda es pequeña en el borde de la "caja". (La razón por la que es pequeña en lugar de nula se argumenta de un modo similar al de la partícula en una caja de profundidad finita del Capítulo 16.) El oscilador armónico mecanocuántico también tiene una energía en el punto cero, lo que significa que el estado de energía más baja posible tiene todavía energía vibracional. El origen de esta energía en el punto cero es similar al de la partícula en la caja. Al sujetar la partícula a un muelle, se ha restringido su movimiento. Conforme se tensa el muelle (k grande), la partícula está más constreñida y la energía en el punto cero aumenta. Es la misma tendencia observada para la partícula en la caja cuando disminuye la longitud.



18.3 Probabilidad de encontrar el oscilador en la región prohibida clásicamente

Nótese, sin embargo, que existen importantes diferencias en los dos problemas, que son consecuencia de la forma más complicada de la "caja" oscilador armónico. Pese a que las funciones de onda muestran un comportamiento oscilatorio, no están bien representadas por funciones seno sencillas. Como la densidad de probabilidad clásica no es independiente de x (*véase* la Figura 18.4), las funciones seno sencillas para las funciones de onda mecanocuánticas no proporcionan el límite clásico correcto. El espaciado de energía entre niveles de energía adyacentes es el mismo; esto es, no aumenta con el número cuántico como en el caso de la partícula en la caja. Estas diferencias muestran la sensibilidad de las funciones propias y valores propios a la forma funcional del potencial.

18.2 Resolución de la ecuación de Schrödinger para la rotación en dos dimensiones

Hemos desarrollado modelos mecanocuánticos para la traslación en el Capítulo 15 y para la vibración en la Sección 18.1. Vamos a considerar ahora la rotación para completar la descripción de los grados de libertad fundamentales disponibles en una molécula. En buena aproximación, los tres grados de libertad —translación, vibración y rotación— se pueden tratar con independencia. Este tratamiento es exacto, en lugar de aproximado (1) si la parte translacional depende solamente de las coordenadas translacionales del centro de masas, (2) si la parte rotacional depende solamente de las coordenadas angulares del centro de masas, y (3) si la parte vibracional depende sólo de las coordenadas internas de la molécula. Esta condición no se puede cumplir completamente, porque los grados de libertad no están totalmente desacoplados. Por ejemplo, la longitud de enlace promedio de una molécula que rota rápidamente es ligeramente mayor que para una molécula que no rota, porque las fuerzas centrífugas actúan sobre los átomos. Sin embargo, aunque se puede medir algún acoplamiento entre los grados de libertad usando técnicas espectroscópicas, el acoplamiento es pequeño para la mayoría de moléculas.

Despreciando este acoplamiento, el operador energía total se puede esribir como una suma de operadores individuales para los grados de libertad de la molécula:



$$\hat{H}_{total} = \hat{H}_{tras}(r_{cm}) + \hat{H}_{vib}(\tau_{interna}) + \hat{H}_{rot}(\upsilon_{cm}, \phi_{cm}) \qquad (18.8)$$

En esta Ecuación, r_{cm}, θ_{cm} y ϕ_{cm} se refiere a las coordenadas espaciles del centro de masas en coordenadas esféricas (*véase* el Suplemento de matemáticas, Apéndice A). El símbolo

$\tau_{interna}$ indica colectivamente las amplitudes vibracionales de todos los átomos de la molécula en torno a sus posiciones de equilibrio. Como aparecen diferentes variables en $\hat{H}_{tras}(r_{cm}), \hat{H}_{vib}(\tau_{interna})$ y $\hat{H}_{rot}(\upsilon_{cm},\phi_{cm})$, es posible resolver la ecuación de Schrödinger para cada grado de libertad separadamente. En esta aproximación, la energía total viene dada por la suma de las contribuciones individuales, $E_{total} = E_{traslacional}(r_{cm}) + E_{vibracional}(\tau_{interna}) + E_{rotacional}(\upsilon_{cm},\phi_{cm})$, y la función de onda del sistema es un producto de las funciones propias de los tres grados de libertad:

$$\psi_{total} = \psi_{tras}(r_{cm})\psi_{vib}(\tau_{interna})\,\psi_{rot}(\upsilon_{cm},\phi_{cm}) \tag{18.9}$$

Como la función de onda es un producto de términos individuales que dependen de diferentes variables, lo que hemos conseguido en la Ecuación (18.9) es una **separación de variables.**

Mientras que para una molécula diatómica se puede considerar la translación en tres dimensiones independientes, y la vibración en una dimensión, la rotación requiere una descripción al menos bidimensional. Limitamos nuestras consideraciones a las moléculas diatómicas porque el movimiento en ellas es fácil de visualizar. Sin embargo, el proceso que vamos a desarrollar a continuación puede generalizarse a cualquier molécula si se incluye una coordenada angular más. Discutimos en primer lugar la rotación en un espacio bidimensional, porque el formalismo matemático necesario para describir este problema es menos complicado. En la Sección 18.3 se extiende el formalismo la rotación en tres dimensiones.

La rotación en dos dimensiones tiene lugar únicamente, en una geometría restringida. Un ejemplo es una molécula adsorbida sobre una superficie lisa. Consideremos una molécula diatómica con masas m_1 y m_2 y una longitud de enlace fija r_0 rotando libremenete en el plano *x–y*. Psando al sistema de coordenadas del centro de masas, este problema se hace equivalente a una única masa reducida $\mu = (m_1 m_2)/(m_1 + m_2)$ rotando en el plano *x–y* sobre un anillo de radio r_0. Esta geometría se denomina partícula en un anillo.

PROBLEMA EJEMPLO 18.3

La longitud de enlace para $H^{19}F$ es 91.68×10^{-12} m. ¿Dónde intersecta el eje de rotación al eje molecular?

Solución

Si x_H y x_F son las distancias desde el eje de rotación a los átomos de H y F, respectivamente, escribimos $x_H + x_F = 91.68 \times 10^{-12}$ m y $x_H m_H = x_F m_F$. Sustituyendo $m_F = 19.00$ uma y $m_H = 1.008$ uma, obtenemos que $x_F = 4.58 \times 10^{-12}$ m y $x_H = 87.10 \times 10^{-12}$ m. El eje de rotación está muy próximo al átomo de F. Esto es incluso más pronunciado en el HI o el HCl.

Como hemos supuesto que la partícula no experimenta ningún impedimento a la rotación, la energía potencial es constante en todas partes. Por tanto, podemos tomar, a conveniencia, $V(x,y) = 0$ en todas partes, sin que ello afecte a las funciones de onda del operador energía total. La ecuación de Schrödinger en coordenadas cartesianas para este problema es

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2\psi(x,y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi(x,y)}{\partial y^2}\right)_{r=r_0} = E\psi(x,y) \tag{18.10}$$

El subíndice del paréntesis indica que el radio es constante. Pese a que la Ecuación (18.10) es correcta, siempre es mejor elegir un sistema de coordenadas que refleje la simetría del sistema considerado. En este caso, la elección lógica son las coordenadas polares bidimensionales con las variables r y ϕ. En estas coordenadas, con r fija en r_0, el operador $(\partial^2/\partial x^2) + (\partial^2/\partial y^2)$ se torna $(1/r_0^2)(\partial^2/\partial\phi^2)$. Por tanto, la Ecuación de Schrödinger adquiere la siguiente forma sencilla

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2}\frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2} = E\Phi(\phi) \tag{18.11}$$

donde la función propia $\Phi(\phi)$ depende sólo del ángulo ϕ. Esta ecuación tiene la misma forma que la ecuación de Schrödinger para una partícula libre, que se resolvió en el Capítulo 15. Podemos comprobar que las dos soluciones linealmente independientes de esta ecuación son

$$\Phi_{+}(\phi) = A_{+\phi} e^{im_l\phi} \quad \text{y} \quad \Phi_{-}(\phi) = A_{-\phi} e^{-im_l\phi} \tag{18.12}$$

Estas soluciones corresponden a la rotación a favor y en contra de las manecillas del reloj.

PROBLEMA EJEMPLO 18.4

Determine la constante de normalización $A_{+\phi}$ en la Ecuación (18.12).

Solución

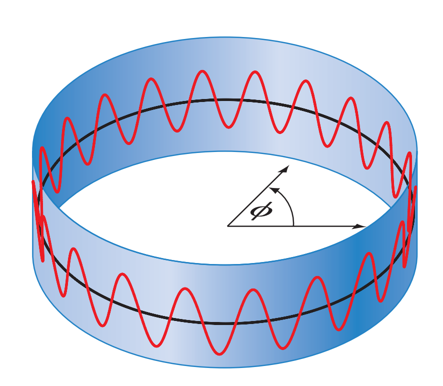
La variable ϕ puede tomar valores entre 0 y 2π. Se obtiene el siguiente resultado:

$$\int_0^{2\pi} \Phi^*_{m_l}(\phi)\,\Phi_{m_l}(\phi)d\phi = 1$$

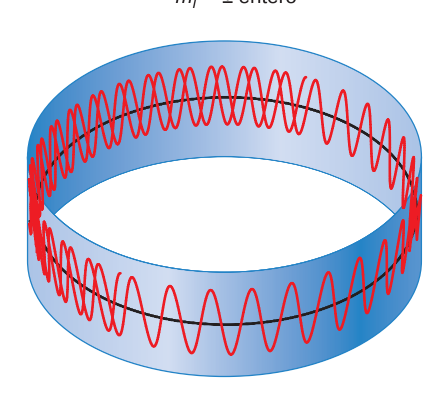
$$(A_{+\phi})^2 \int_0^{2\pi} e^{-im_l\phi} e^{im_l\phi} d\phi = (A_{+\phi})^2 \int_0^{2\pi} d\phi = 1$$

$$A_{+\phi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

Compruebe que $A_{-\phi}$ tiene el mismo valor.



m_l = ± entero



$m_l \neq$ ± entero

FIGURA 18.5
Si la condición m_l = entero no se cumple, la función de onda no tiene el mismo valor para $\phi + 2\pi$ que para ϕ. La parte real de la función se representa en función de ϕ en cada caso.

Para obtener las soluciones de la ecuación de Schrödinger que describe este problema físico, es necesario introducir la condición límite $\Phi(\phi + 2\pi) = \Phi(\phi)$. Esta condición establece que no hay forma de distinguir la partícula que ha rotado n veces en torno al círculo de una que ha rotado $n + 1$ veces en torno al círculo. Sin esta condición, la densidad de probabilidad tendrá múltiples valores para los ángulos indistinguibles ϕ y $\phi + 2n\pi$, como se muestra en la Figura 18.5, lo que es inaceptable. Aplicando la condición de valor único a la función propia, $e^{im_l[\phi+2\pi]} = e^{im_l\phi}$ o $e^{2\pi\, im_l} = 1$. Usando la relación de Euler, esta expresión es equivalente a

$$\cos 2\pi m_l + i\,\text{sen}\,2\pi m_l = 1 \tag{18.13}$$

Para que se cumpla esta condición, m_l debe valer $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$ La condición límite genera las reglas de cuantización para el número cuántico m_l. El motivo por el que hemos usado el subíndice l en el número cuántico m se aclarará cuando consideremos la rotación en tres dimensiones.

¿Qué aspecto tienen las funciones propias? Como son funciones complejas del ángulo ϕ, sólo se muestra la parte real de la función en la Figura 18.6. La parte imaginaria tiene una forma idéntica, pero desplazada por la fase en un ángulo $\pi/2$. Nótese que, como para la partícula en la caja y el oscilador armónico, el estado de energía más baja no tiene nodos, y el número de nodos, que es dos veces el número cuántico, aumenta con m_l.

En los casos de las funciones propias en la Ecuación (18.11) nos permite calcular los correspondientes valores propios, E_{m_l}. El espectro de niveles de energía es discreto y viene dado por

$$E_{m_l} = \frac{\hbar^2 m_l^2}{2\mu r_0^2} = \frac{\hbar^2 m_l^2}{2I} \quad \text{para } m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots \tag{18.14}$$

En la Ecuación (18.14), $I = \mu r_0^2$ es el momento de inercia. Nótese que los estados con $+m_l$ y $-m_l$ tienen la misma energía aun cuando las funciones de onda correspondientes a estos estados sean ortogonales entre sí. Decimos que los niveles de energía con $m_l \neq 0$ están *doblemente degenerados*.

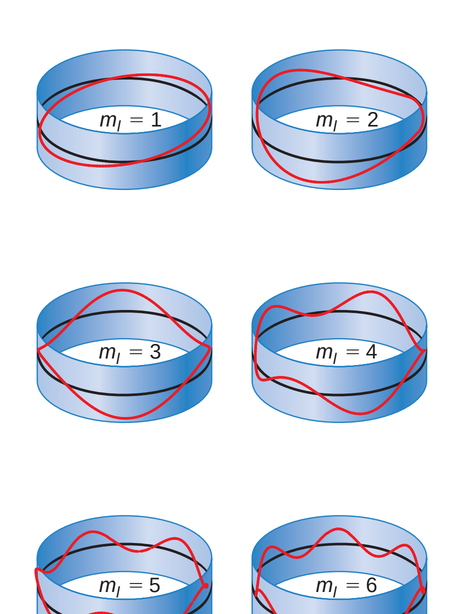


FIGURA 18.6
Se representa la parte real de la segunda hasta la séptima funciones propias para el rotor rígido con rotación confinada en un plano en función de ϕ. En las coordenadas del centro de masas, este problema es equivalente a la partícula en un anillo. ¿Qué aparenta la primera función propia?

El origen de la cuantización de la energía es, de nuevo, una condición límite. En este caso, imaginemos el anillo como una caja de longitud 2π definida por la variable ϕ. Como en la partícula en la caja, la condición límite dada por la Ecuación (18.13) establece que dentro de esta "caja" se deben ajustar un número entero de longitudes de onda. Tengamos en cuenta que para el rotor rígido clásico,

$$E = \frac{|\mathbf{l}|^2}{2\mu r_0^2} = \frac{|\mathbf{l}|^2}{2I} = \frac{1}{2}I\omega^2$$

donde, a lo largo de este capítulo, el símbolo $\mathbf{l}$ se usa para el vector momento angular, $|\mathbf{l}|$ para su magnitud, y $\hat{l}$ para el operador momento angular. La misma relación es válida también para el rotor rígido mecanocuántico, con la asociación $\omega = m_l\hbar/I$. Por tanto, la cuantización de la energía implica que solamente está permitido un conjunto discreto de frecuencias rotacionales.

Hay un aspecto de los valores propios para la rotación libre en dos dimensiones que es diferente de lo que encontramos en la partícula en la caja o el oscilador armónico: no hay energía en el punto cero asociada al movimiento rotacional libre; $E_{m_l} = 0$ si $m_l = 0$. ¿A que se debe esto? Una energía en el punto cero aparece sólo si el potencial confina el movimiento en una región limitada. En la rotación libre, no hay confinamiento y no hay energía en el punto cero. Desde luego, una molécula diatómica también vibra. Por tanto, la molécula rotante tiene energía en el punto cero asociada con este grado de libertad.

Se puede calcular también, el momento angular para el rotor rígido mecanocuántico bidimensional. Para la rotación en el plano x-y, el vector momento angular cae en el eje z. El operador momento angular es estas coordenadas toma la forma sencilla $\hat{l}_z = -i\hbar(\partial/\partial\phi)$. Aplicando este operador a una función propia,

$$\hat{l}_z\Phi_+(\phi) = \frac{-i\hbar}{\sqrt{2\pi}}\frac{d\,e^{im_l\phi}}{d\phi} = \frac{m_l\,\hbar}{\sqrt{2\pi}}e^{im_l\phi} = m_l\,\hbar\Phi_+(\phi) \qquad (18.15)$$

Se puede escribir una ecuación similar para $\Phi_-(\phi)$. Este resultado muestra que el momento angular está cuantizado. También encontramos que $\Phi_+(\phi)$ y $\Phi_-(\phi)$ son funciones propias de los operadores energía total y momento angular, para el rotor libre bidimensional. Como veremos, este no ocurre en la rotación en tres dimensiones. Debido a que el momento angular tiene los valores $+\hbar m_l$ y $-\hbar m_l$, la Ecuación (18.14) se puede escribir de la siguiente forma:

$$E_{m_l} = \frac{\hbar^2 m_l^2}{2I} = \frac{|\mathbf{l}|^2}{2I}$$

exactamente igual en la Mecánica Clásica.

¿Qué podemos decir acerca del ángulo que forma el eje molecular con respecto a una dirección fija en el plano x–y? Sabemos que la probabilidad de encontrar un ángulo particular ϕ en el intervalo $d\phi$ es

$$P(\phi)d\phi = \psi^*(\phi)\psi(\phi)d\phi = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\right)^2 e^{\pm im_l\phi}e^{\mp im_l\phi}d\phi = \frac{d\phi}{2\pi} \qquad (18.16)$$

La probabilidad de encontrar la partícula en un intervalo dado $d\phi$ es la suma de todos los valores de ϕ. Igual que para la posición de una partícula libre cuyo momento lineal está precisamente definido, no se sabe nada acerca de la posición angular de la molécula cuyo momento angular está precisamente definido. El origen de este resultado es que los operadores $\hat{\phi}$ y $\hat{l}_z$ no conmutan, del mismo modo que $\hat{x}$ y $\hat{p}_x$ no conmutan.

18.3 Resolución de la ecuación de Schrödinger para la rotación en tres dimensiones

En el caso que acabamos de considerar, el movimiento se ha restringido a dos dimensiones. Imaginemos ahora el caso más familiar de una molécula diatómica rotando libremente en el espacio tridimensional. Este problema no es más difícil, pero las

matemáticas son más pesadas que en el caso bidimensional que acabamos de considerar. De nuevo, pasamos al sistema de coordenadas del centro de masas y el movimiento rotacional se transforma en el movimiento de una partícula sobre la superficie de una esfera de radio r_0. Como hemos supuesto que la longitud de enlace permanece constante cuando la molécula rota, este modelo se suele denominar **rotor rígido**. Como antes, resulta conveniente expresar los operadores energía cinética y potencial en un sistema de coordenadas apropiado, que en este caso son las coordenadas esféricas. Puesto que la rotación no está impedida, la energía potencial es cero. En este sistema de coordenadas, que se muestra en la Figura 13.5, la ecuación de Schrödinger viene dada por

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2}\left[\frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial Y(\theta,\phi)}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2 Y(\theta,\phi)}{\partial\phi^2}\right]=EY(\theta,\phi) \quad (18.17)$$

La Figura 13.5 define la relación entre x, y, y z en coordenadas cartesianas, y r, υ y ϕ en coordenadas esféricas.

Nuestra tarea es encontrar las funciones propias $Y(\theta,\phi)$ y los correspondientes valores propios que son las soluciones de esta ecuación. Aunque no vamos a discutir con detalle la solución de esta ecuación diferencial parcial, se indican los primeros pasos porque tienen un significado físico importante. Combinando las constantes de la forma

$$\beta=\frac{2\mu r_0^2 E}{\hbar^2} \quad (18.18)$$

multiplicando por la izquierda por $\operatorname{sen}^2\theta$ y reagrupando la ecuación obtenemos la Ecuación (18.19)

$$\operatorname{sen}\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial Y(\theta,\phi)}{\partial\theta}\right)+[\beta\operatorname{sen}^2\theta]Y(\theta,\phi)=-\frac{\partial^2 Y(\theta,\phi)}{\partial\phi^2} \quad (18.19)$$

En el segundo miembro de esta ecuación, la diferenciación se hace solamente con respecto a ϕ y en el primer miembro de la misma, la diferenciación se hace solamente con respecto a θ. Si esta ecuación es válida para todo ϕ y θ, $Y(\theta,\phi)$ debe ser el producto de dos funciones, cada una de las cuáles depende solamente de una de las dos variables independientes:

$$Y(\theta,\phi)=\Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (18.20)$$

El hecho de que la función $Y(\theta,\phi)$ se pueda escribir como un producto de dos funciones, cada una de las cuales depende sólo de una de las dos variables, introduce una simplificación importante para resolver la ecuación diferencial (18.17). Nos hemos referido previamente a esta separación de variables al resolver el problema de la partícula en la caja tridimensional en la Sección 15.3 y en la separación de los grados de libertad translacional, vibracional y rotacional de la Sección 18.2.

Las funciones $Y(\theta,\phi)$ se conocen como **funciones armónicas esféricas** y se discuten con detalle más adelante en este capítulo. Sustituyendo la Ecuación (18.20) en la Ecuación (18.19) y dividiendo por $\Theta(\theta)\Phi(\phi)$, obtenemos

$$\frac{1}{\Theta(\theta)}\operatorname{sen}\theta\frac{d}{d\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta}\right)+\beta\operatorname{sen}^2\theta=-\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2} \quad (18.21)$$

Nótese que esta ecuación no contiene derivadas parciales. Debido a que cada miembro de la ecuación depende solamente de una de las variables para todos los valores de las variables, debe ser cierto que la igualdad se satisface por una constante:

$$\frac{1}{\Theta(\theta)}\operatorname{sen}\theta\frac{d}{d\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta}\right)=\beta\operatorname{sen}^2\theta=m_l^2 \quad \text{y} \quad (18.22)$$

$$\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2}=-m_l^2$$

Volviendo a la ecuación diferencia para la rotación en dos dimensiones, resulta claro por qué se escribe la constante de esa forma. Las soluciones para la segunda de las ecuaciones son inmediatas, porque hemos resuelto la misma ecuación para la molécula rotando en dos dimensiones:

$$\Phi_+(\phi) = A_{+\phi} e^{im_l\phi} \quad \text{y} \quad \Phi_-(\phi) = A_{-\phi} e^{-im_l\phi}, \text{ para } m_l = 0, 1, 2, 3, ... \tag{18.23}$$

donde la parte de $Y(\theta, \phi)$ que depende de ϕ se asocia con el número cuántico m_1.

La primera de las Ecuaciones (18.22) permite determinar la parte $Y(\theta, \phi)$ que depende de θ. Esta ecuación se puede resolver para obtener un conjunto de funciones propias y sus correspondientes valores propios. En lugar de desarrollar la resolución, se resumen los resultados con la atención puesta en los valores propios. Una discusión de los armónicos esféricos se pospone para más adelante en este capítulo. Se deben satisfacer dos condiciones límite para resolver las Ecuaciones (18.22). Para asegurar que las funciones $Y(\theta, \phi)$ son funciones de valor único de θ y ϕ y que la amplitud de estas funciones permanece finita en todo lugar, se deben satisfacer las siguientes condiciones. Las escribimos en lugar de desarrollarlas:

$$\begin{gathered}\beta = l(l+1), \text{ para } l = 0, 1, 2, 3, ... \quad \text{y} \\ m_l = -l, -(l-1), -(l-2), ..., 0, ..., (l-2), (l-1), l\end{gathered} \tag{18.24}$$

Tanto λ como m_1 deben ser enteros. Nótese que λ y m_1 son los números cuánticos para el rotor rígido 3D; para resaltar este resultado las funciones armónicas esféricas se escriben en la forma

$$Y(\theta, \phi) = Y_l^{m_l}(\theta, \phi) = \Theta_l^{m_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\phi) \tag{18.25}$$

La función $\Theta_l^{m_l}(\theta)$ depende de los dos números cuánticos l y m_1, y la función $\Phi_{m_l}(\phi)$ depende solamente del número cuántico m_1. Los valores de los números cuánticos l y m_1 son dependientes uno del otro. Para un valor dado de l, hay $2l + 1$ valores diferentes de m_1 en el intervalo $-l$ a $+l$. A continuación consideramos el origen de estos números cuánticos con más detalle.

¿Por qué hay dos números cuánticos para la rotación en tres dimensiones, mientras que sólo hay uno para la rotación en dos dimensiones? La respuesta está relacionada con la dimensionalidad del problema. Para la rotación en dos dimensiones, r se mantiene constante. Por tanto, ϕ es la única variable del problema y solamente hay una condición límite. Para la rotación en tres dimensiones, r se mantiene de nuevo constante y, por tanto, solamente las condiciones límite para θ y ϕ generan números cuánticos. Por la misma razón, la partícula en una caja unidimensional está caracterizada por un único número cuántico, mientras que para caracterizar la partícula en la caja tridimensional se requieren tres números cuánticos.

¿Qué observables de la molécula rotando están asociados con los números cuánticos λ y m_1? A partir de la ecuación

$$\beta = \frac{2\mu r_0^2 E}{\hbar^2} = \frac{2I}{\hbar^2}E$$

se pueden obtener los valores propios de la energía para la rotación en tres dimensiones. Esto demuestra que el número cuántico l está asociado con el observable energía total,

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1), \text{ para } l = 0, 1, 2, 3, ... \tag{18.26}$$

y que las funciones propias de la energía total $Y_l^{m_l}(\theta, \phi)$ satisfacen la ecuación de valores propios

$$\hat{H}_{total} Y_l^{m_l}(\upsilon, \phi) = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) Y_l^{m_l}(\upsilon, \phi), \text{ para } l = 0, 1, 2, 3, ... \tag{18.27}$$

Nótese que los valores de energía rotacional están cuantizados y que, una vez más, cada condición de cuantización tienen su origen en una condición límite. Nótese que los niveles de energía dependen del número cuántico de forma diferente que los niveles de energía para la rotación en dos dimensiones

$$E_{m_l} = \frac{\hbar^2 m_l^2}{2\mu r_0^2} = \frac{\hbar^2 m_l^2}{2I}, \text{ para } m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, ...$$

Para la rotación en tres dimensiones la energía depende del número cuántico l, pero no de m_l. ¿A qué se debe esto? Como mostraremos más tarde, el número cuántico m_l determina la componente z del vector **l**. Como $E_{total} = |\mathbf{l}|^2/2\mu r_0^2$, la energía de rotación depende sólo de la magnitud del momento angular y no de su dirección. Por tanto, todas las $2l + 1$ funciones propias de la energía total que tienen el mismo valor de l, pero diferentes valores de m_l, tienen la misma energía. Esto significa que la **degeneración** de cada nivel es $2l +$ 1. Recordemos que para la rotación en dos dimensiones, la degeneración de cada nivel de energía es dos, excepto para el nivel $m_l = 0$, que es no degenerado.

18.4 La cuantización del momento angular

Continuamos nuestra discusión de la rotación en tres dimensiones, si bien ahora la discutimos en el contexto del **momento angular**, en lugar del de la energía, como hemos hecho antes. ¿Por qué es importante el momento angular en Química Cuántica? Quizás la mejor forma para comprenderlo es considerar un ejemplo familiar en una química básica, a saber, los **orbitales** s, p y d asociados con los átomos de la tabla periódica. Esta notación se discutirá con más detalle en el Capítulo 20. Por ahora, asumamos que el comportamiento enlazante de los electrones s, p y d es muy diferente. ¿Por qué un orbital s es esféricamente simétrico, mientras que un orbital p tiene una estructura como de pesas para hacer ejercicio? ¿Por qué hay tres orbitales p degenerados, dirigidos según las direcciones x, y y z? El origen de estas propiedades químicamente importantes está relacionado con el valor particular de l o m_l asociado con esos orbitales.

Como hemos discutido antes, las funciones armónicas esféricas $Y_l^{m_l}(\theta,\phi)$, son funciones propias del operador energía total para una molécula que rota libremente en tres dimensiones. ¿Son esas funciones también funciones propias de otros operadores de interés para nosotros? Debido a que la energía potencial es cero para un rotor libre, la energía total almacenada en el movimiento rotacional viene dada por $E_{total} = |\mathbf{l}|^2 / 2I$, donde l es el momento angular y $I = \mu r_0^2$. Nótese que E_{total} y $|\mathbf{l}^2|$ difieren sólo en la constante $1/2I$. Por tanto, los operadores correspondientes $\hat{H}_{total}$ y $\hat{l}^2$ también satisfacen esta relación. Debido a que difieren sólo en una constante multiplicativa, esos dos operadores conmutan entre sí y tienen una serie común de funciones propias. Además, puesto que E_{total} está cuantizada, podemos concluir que $|\mathbf{l}|^2$ está también cuantizada. Usando la proporcionalidad de E_{total} y $|\mathbf{l}|^2$, la ecuación de valores propios del operador $\hat{l}^2$ se puede escribir inmediatamente a partir de la Ecuación (18.27):

$$\hat{l}^2 Y_l^{m_l}(\theta,\phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^{m_l}(\theta,\phi) \tag{18.28}$$

La notación muestra explícitamente que los números cuánticos l y m_l definen índices para las funciones propias de $\hat{H}_{total}$ y $\hat{l}^2$. También establecen que los valores propios de $\hat{l}^2$ están dados por $\hbar^2 l(l+1)$, lo que significa que la magnitud del momento angular toma los valores cuantizados $|\mathbf{l}| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$.

Nótese que es $\hat{l}^2$ y no $\hat{l}$ quien conmuta con $\hat{H}_{total}$. Ahora centramos nuestra atención en el momento angular l y el correspondiente operador $\hat{l}$. ¿Cuántas componentes tiene l? Para la rotación en el plano x–y, el vector momento angular tiene solamente una componente ligada al eje z. Para la rotación en tres dimensiones, el vector momento angular tiene tres componentes l_x, l_y y l_z, que se obtienen del producto vectorial $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$. Véase la Sección Revisión Opcional 18.7 y el Suplemento de matemáticas para una discusión más detallada del producto vectorial y del movimiento angular. Como podría esperarse de la discusión del experimento de Stern-Gerlach del Capítulo 17, los operadores $\hat{l}_x$, $\hat{l}_y$ y $\hat{l}_z$ no conmutan.

Como veremos cuando desarrollemos los problemas del final del capítulo, los operadores $\hat{l}_x$, $\hat{l}_y$ y $\hat{l}_z$ tienen la siguiente forma en coordenadas cartesianas:

$$\hat{l}_x = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$
$$\hat{l}_y = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)$$
$$\hat{l}_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \quad (18.29)$$

Aunque no los deducimos aquí, los operadores tienen la siguiente forma en coordenadas esféricas:

$$\hat{l}_x = -i\hbar\left(-\text{sen}\,\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$$
$$\hat{l}_y = -i\hbar\left(\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\,\text{sen}\,\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$$
$$\hat{l}_z = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \quad (18.30)$$

Como comprobaremos en los problemas del final del capítulo para los operadores en coordenadas cartesianas, los conmutadores que relacionan los operadores $\hat{l}_x$, $\hat{l}_y$ y $\hat{l}_z$ vienen dados por

$$[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = i\hbar\hat{l}_z$$
$$[\hat{l}_y, \hat{l}_z] = i\hbar\hat{l}_x$$
$$[\hat{l}_z, \hat{l}_x] = i\hbar\hat{l}_y \quad (18.31)$$

Nótese que el orden del conmutador es importante, esto es, $[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = -[\hat{l}_y, \hat{l}_x]$.

¿Cuáles son las consecuencias del hecho de que los operadores correspondientes a las componentes del momento angular no conmuten entre sí? Debido a que los conmutadores no son cero, la dirección del vector momento angular no se puede especificar para la rotación en tres dimensiones. Para ello, sería necesario conocer las tres componentes simultáneamente. Sin embargo, esto requeriría que los tres conmutadores de la Ecuación (18.31) fueran cero. Dado que $\hat{l}_x$, $\hat{l}_y$ y $\hat{l}_z$ no conmutan, ¿qué podemos saber acerca de las componentes del momento angular para una molécula cuya función de onda es una función propia de la energía rotacional total?

Para responder a esta cuestión, veamos más de cerca a los operadores de las componentes individuales del momento angular. En coordenadas esféricas, $\hat{l}_x$ y $\hat{l}_y$ dependen tanto de θ como de ϕ, pero como se muestra en la Ecuación (18.30), $\hat{l}_z$ depende sólo de ϕ. Como mostramos anteriormente, los armónicos esféricos, $Y_l^{m_l}(\theta,\phi) = \Theta_l^{m_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\phi)$, son funciones propias del operador energía total y de $\hat{l}^2$. Vamos a demostrar ahora que los armónicos esféricos son también funciones propias de $\hat{l}_z$. Aplicando $\hat{l}_z$ a las funciones $Y_l^{m_l}(\theta,\phi)$, obtenemos

$$\hat{l}_z(Y_l^{m_l}(\theta,\phi)) = \Theta(\theta)\left[-i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}\left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{\pm i m_l\phi}\right)\right] = \pm m_l\hbar\Theta(\theta)\Phi(\phi),$$
$$\text{para } m_l = 0,\ \pm1, \pm2, \pm3, \ldots, \pm l \quad (18.32)$$

de modo que $Y_l^{m_l}(\theta,\phi)$ son funciones propias de $\hat{l}_z$. ¿Qué podemos concluir de la Ecuación (18.32)? Puesto que los armónicos esféricos son funciones propias de $\hat{l}^2$ y $\hat{l}_z$, tanto la magnitud de $|\mathbf{l}|$ como su componente z se pueden conocer simultáneamente. En otras palabras, podemos conocer la longitud del vectorr **l** y una de sus componentes, pero no es posible conocer simultáneamente las otras dos componentes de **l**.

¿Por qué elegimos $\hat{l}_z$ en lugar de $\hat{l}_x$ o $\hat{l}_y$, y qué hace especial a la componente z? No hay nada especial en la dirección z, y podríamos haber elegido sin problemas cualquier otra dirección. La forma en la que las variables se definen en coordenadas esféricas hace que $\hat{l}_z$ tenga una forma sencilla. Por tanto, cuando se elige una dirección, es conveniente que sea la dirección z. La esencia de la discusión precedente es que se puede conocer simultáneamente la magnitud de **l** y solamente una de sus componentes. Las consecuencias de las diferentes relaciones de conmutación entre $\hat{H}$, $\hat{l}^2$, $\hat{l}_x$, $\hat{l}_y$ y $\hat{l}_z$ se exploran en la Sección suplemento 18.8, que trata de la cuantización espacial.

18.5 Las funciones armónicos esféricos

Hasta ahora, sólo hemos discutido los valores propios de $\hat{l}^2$, $\hat{H}$ y $\hat{l}_z$ para la rotación en tres dimensiones. Ahora discutimos las funciones armónicas esféricas, $Y_l^{m_l}(\upsilon,\phi)$, que son las funciones propias comunes a esos tres operadores. Algunas de ellas, para unos cuantos valores de l y m_1 son:

$$
\begin{aligned}
Y_0^0(\theta,\phi) &= \frac{1}{(4\pi)^{1/2}} \\
Y_1^0(\theta,\phi) &= \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta \\
Y_1^{\pm1}(\theta,\phi) &= \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\theta\, e^{\pm i\phi} \\
Y_2^0(\theta,\phi) &= \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} \left(3\cos^2\theta - 1\right) \\
Y_2^{\pm1}(\theta,\phi) &= \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\theta\cos\theta\, e^{\pm i\phi} \\
Y_2^{\pm2}(\theta,\phi) &= \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}^2\theta\, e^{\pm 2i\phi}
\end{aligned}
\tag{18.33}
$$

Como vimos antes en la Ecuación (18.12), la dependencia de ϕ es una función exponencial sencilla. La dependencia en θ es de tipo polinómico en $\operatorname{sen}\theta$ y $\cos\theta$. El factor que acompaña a estas funciones asegura que están normalizadas en los intervalos $0 \le \theta \le \pi$ y $0 \le \phi \le 2\pi$. Debido a que los armónicos esféricos son funciones propias de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, representan ondas estacionarias sobre la superficie de una esfera, en la que las posiciones nodales son independientes del tiempo.

Para $l = 0$, la función propia es igual a una constante que se determina mediante la condición de normalización. ¿Qué significa esto? Recordemos que el cuadrado de la función de onda da la densidad de probabiliadad de encontrar la partícula en las coordenadas θ y ϕ en el intervalo $d\theta$ y $d\phi$. Estas coordenadas especifican el ángulo que define el eje internuclear en una molécula diatómica. El hecho de que la función de onda sea independiente de θ y ϕ significa que cualquier orientación del eje internuclear en la rotación de una molécula es igualmente probable. Esto es lo que debe suceder en un estado en el que el momento angular es cero. Un momento angular neto, correspondiente a $l > 0$, requiere que la funión de onda y la distribución de la densidad de probabilidad que no tengan simetría esférica.

Los armónicos esféricos son funciones complejas salvo para $m_1 = 0$. La representación de estas funciones requiere un número de dimensiones doble que las reales, de forma que es costumbre formar apropiadas combinaciones lineales de $Y_l^{m_l}(\theta,\phi)$ que den funciones reales. Esas funciones siguen formando un conjunto ortonormal y están dadas por las siguientes ecuaciones: la Ecuación (18.34) relaciona las funciones p y la Ecuación (18.35) las d. Reconocemos las abreviaturas en relación con las designaciones orbitales del átomo de hidrógeno. Como veremos en el Capítulo 20, las funciones de las Figuras 18.7 y 18.8 aparecen en las soluciones de la ecuación de Schrödinger para el átmo de hidrógeno. Por ello, merecen una discusión adicional.

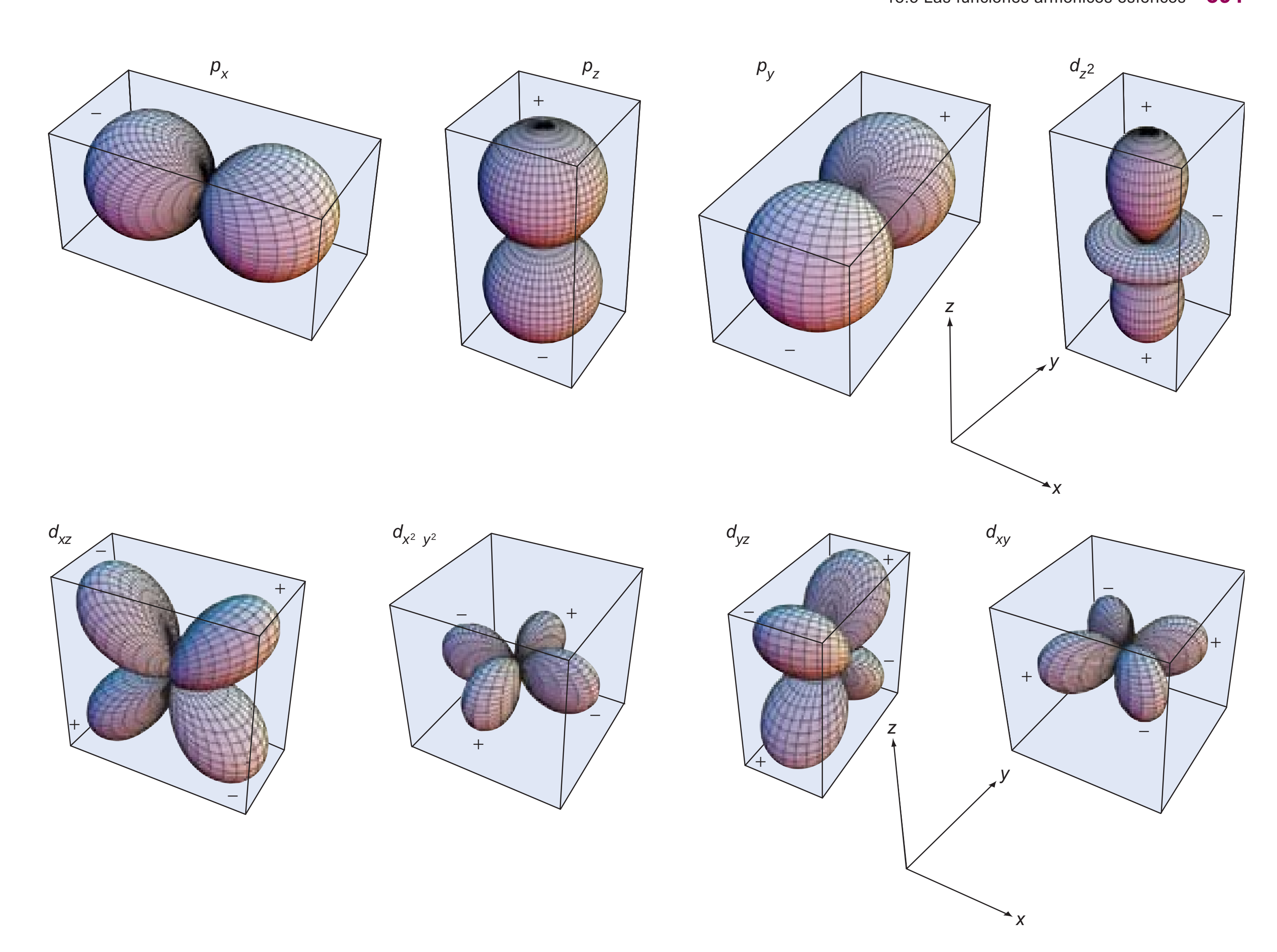


FIGURA 18.7
Representaciones en perspectiva 3D de las combinaciones lineales *p* y *d* de los armónicos esféricos. Las gráficas muestran superficies tridimensionales en las que la relación de los ángulos θ y ϕ con los ejes cartesianos están definidos en la Figura 13.5. La distancia desde el origen a un punto sobre la superficie, (θ,ϕ), representa la magnitud absoluta de las funciones definidas por las Ecuaciones (18.34) y (18.35). El signo de las funciones es los diferentes lóbulos está indicado por los signos más y menos.

$$\begin{aligned} p_x &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(Y_1^1 + Y_1^{-1}\right) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\ \text{sen}\,\theta\cos\phi \\ p_y &= \frac{1}{\sqrt{2}\,i}\left(Y_1^1 - Y_1^{-1}\right) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\ \text{sen}\,\theta\ \text{sen}\phi \\ p_z &= Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\ \cos\,\theta \end{aligned} \tag{18.34}$$

$$\begin{aligned} d_{z^2} &= Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{16\,\pi}}\left(3\cos^2\,\theta - 1\right) \\ d_{xz} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(Y_2^1 + Y_2^{-1}\right) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\ \text{sen}\,\theta\cos\,\theta\cos\,\phi \\ d_{yz} &= \frac{1}{\sqrt{2}\,i}\left(Y_2^1 - Y_2^{-1}\right) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\ \text{sen}\,\theta\ \cos\theta\ \text{sen}\,\phi \\ d_{x^2-y^2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(Y_2^2 + Y_2^{-2}\right) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\ \text{sen}^2\,\theta\cos 2\phi \\ d_{xy} &= \frac{1}{\sqrt{2}\,i}\left(Y_2^2 - Y_2^{-2}\right) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\ \text{sen}^2\,\theta\ \text{sen}2\phi \end{aligned} \tag{18.35}$$

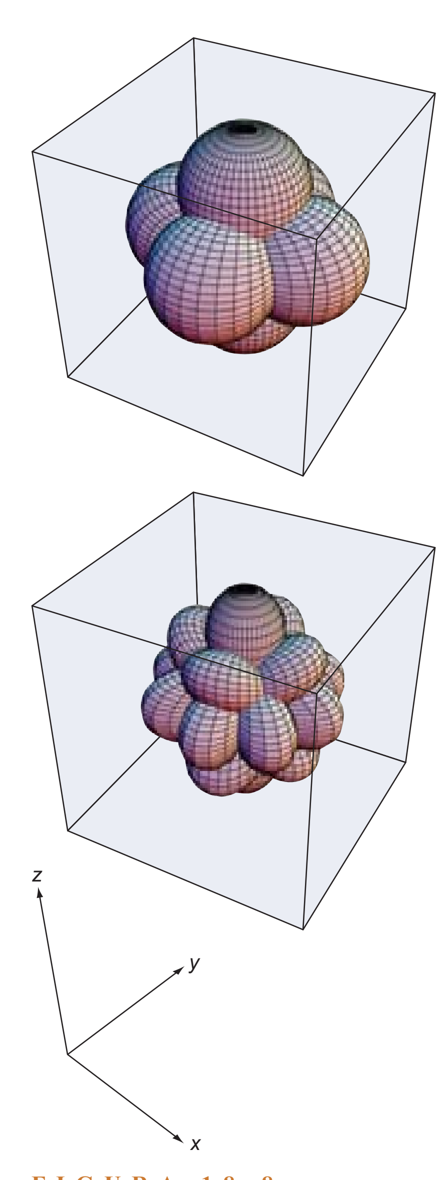


FIGURA 18.8
La perspectiva 3D muestra sobreimpuestas las combinaciones lineales de los tres armónicos esféricos *p* y los cinco *d*. La convención usada para visualizar las funciones se explica en el texto y en la cabecera de la Figura 18.7.

Los armónicos esféricos dependen de dos variables, θ y ϕ y la forma de denominarlas recuerda a las coordenadas cartesianas. Para representar gráficamente las funciones, se usan las coordenadas esféricas, en las que la coordenada radial representa la magnitud de la amplitud, $r = |f(\theta,\phi)|$. Todas las funciones generan formas lobulares en las que la amplitud de la función en un lóbulo es o bien positiva o bien negativa. En las gráficas se indican estos signos.

Las funciones *p* forman una serie de tres estructuras de pesas mutuamente perpendiculares. La función de onda tiene la misma amplitud, pero signo diferente en los dos lóbulos, y cada una de las funciones tiene un plano nodal que pasa por el origen. Cuatro de las cinco funciones *d* tienen una forma más compleja, de cuatro lóbulos, con planos nodales separando los lóbulos en los que la función tiene signos opuestos. Debido a que *l* es mayor para las funciones *d* que para las *p*, se ven más nodos en ambos ángulos. Como en el caso de las funciones de onda de la partícula en la caja, un aumento del número de nodos corresponde a un aumento en la energía del estado cuántico. Para la partícula en la caja, un incremento en el número de nodos en un intervalo fijado corresponde a una longitud de onda más corta y, mediante la relación de de Broglie, a un momento lineal más elevado. Para el rotor rígido, la analogía es exacta, pero para el momento angular en lugar del momento lineal. Volveremos a las funciones armónicos esféricos cuando discutamos los orbitales para el átomo de H en el Capítulo 20.

Hasta ahora, se han formulado cuestiones acerca de la energía y el momento. ¿Qué podemos saber sobre la orientación angular del eje internuclear de la molécula que rota? Esta información viene dada por la densidad de probabilidad, definida por el primer postulado como el cuadrado de la magnitud de la función de onda. La densidad de probabilidad para las funciones *p* y *d* tiene una forma muy similar a la amplitud de la función de onda mostrada en la Figura 18.7, pese a que la amplitud en todos los lóbulos sea positiva. Tomando por ejemplo la representación de p_z, la Figura 18.7 muestra que la amplitud máxima de $|Y_1^0|^2$ se encuentra a lo largo del eje *z* positivo y negativo. Un punto en el eje *z* corresponde a la densidad de probabilidad de encontrar el eje de la molécula perpendicular al eje *z* .

Se puede usar una representación gráfica alternativa que pone de manifiesto que los armónicos esféricos se pueden usar para representar ondas sobre la superficie de una esfera. Esto se puede hacer visualizando la amplitud de la función deseada sobre la esfera en la posición θ,ϕ usando una escala de colores. Así se hace en la Figura 18.9, donde se representa el cuadrado de la amplitud de las funciones p_z y p_y en una escala de colores sobre la superficie de una esfera. Las regiones negras y rojas corresponden a altas y bajas densidades de probabilidad, respectivamente. Para la función p_z, hay mucha más densidad de probabilidad de encontrar la partícula cerca del eje *z* que del plano $z = 0$. Esto significa es mucho más probable que el eje molecular sea paralelo al eje *z* a que caiga en el plano *x–y*. Para un estado cuya función de onda es p_y, es mucho más probable que el eje internuclear sea paralelo al eje *y* a que caiga en el plano y = 0. Esto concuerda con la orientación angular del máximo de estas funciones mostrado en la Figura 18.7. ¿Por qué no es más picuda la densidad de probabilidad en una región de ángulo pequeño próxima a los ejes *z* o *y*? Si la función de onda es la función p_z, E_{total}, $|\mathbf{l}|^2$, y l_z están bien definidas. Sin embargo, los operadores para las coordenadas angulares ϕ y θ no conmutan con los operadores para E_{total}, $|\mathbf{l}|^2$, y l_z. Como consecuencia, las coordenadas de posición angular no se conocen exactamente y sólo se pueden determinar valores promedio para estos observables.

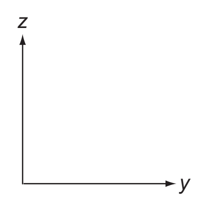
REVISIÓN OPCIONAL

18.6 El oscilador armónico clásico

En esta sección se revisa el oscilador armónico desde la perspectiva de la mecánica clásica. Consideremos dos masas puntuales que están conectadas por un resorte en espiral. Cuando está en reposo, el muelle está en su longitud de equilibrio. Si se empujan ambas masas acercándolas, el muelle se comprime y si se tira de las masas apartándolas, el muelle se estira. En cada caso, el muelle opone una resistencia a cualquier intento de mover las masas más allá de sus posiciones de equilibrio. Si la desviación del espaciado entre las masas desde su posición de reposo la denotamos por **x**, entonces

$$\mathbf{x} = [\mathbf{x}_1(t) + \mathbf{x}_2(t)] - [\mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_2]_{equilibrio} \tag{18.36}$$





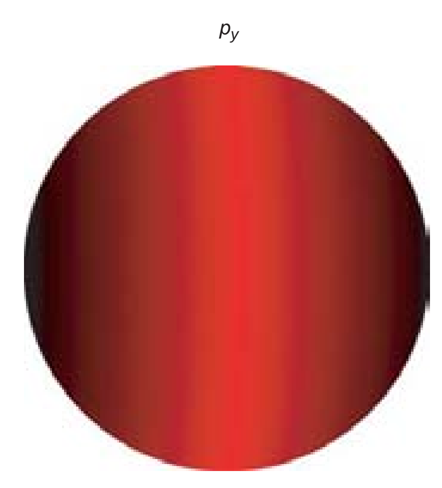


FIGURA 18.9
Las magnitudes absolutas de la amplitud de las funciones p_z y p_y se representa sobre una superficie de una esfera unidad. Las regiones negra y roja corresponden a una densidad de probabilidad alta y baja, respectivamente.

Los valores positivos y negativos de **x** corresponden al alargamiento y la compresión del muelle, respectivamente, como se muestra en la Figura 18.10. Experimentalmente, se encuentra que para duplicar **x**, se debe doblar la fuerza ejercida sobre el sistema. Esto significa que existe una relación lineal entre la fuerza y **x** dada por

$$\mathbf{F} = -k\,\mathbf{x} \tag{18.37}$$

En esta ecuación, k se denomina constante del muelle. El signo negativo muestra que la fuerza y el desplazamiento tienen direcciones opuestas.

Antes de entrar en el análisis matemático del **oscilador armónico**, hagámonos una imagen mental de lo que ocurre cuando el muelle se alarga o se comprime y después seguimos. En cualquiera de los casos, la fuerza que ejerce el muelle sobre cada una de las masas tendrá dirección opuesta a la de la fuerza aplicada. Tan pronto como el espaciado de las masas alcance la distancia de equilibrio, la dirección de la fuerza del muelle cambiará. Esto hace que la dirección del movimiento se invierta y un alargamiento inicial se convierta en una compresión y viceversa. En ausencia de fuerzas disipativas, las partículas continúan alternando semi ciclos donde se separan y se acercan con respecto a la distancia de equilibrio. Este sistema muestra un **comportamiento oscilatorio**.

Vamos a hacer notar otro rasgo del sistema en este punto. Pese a que las masas se mueven en direcciones opuestas, las magnitudes de sus desplazamientos no son iguales si sus masas son diferentes. Esto complica el desarrollo de una descripción sencilla de la evolución en el tiempo de este sistema. Sin embargo, hay un punto en algún lugar entre las masas que no se mueve conforme tiene lugar el comportamiento oscilatorio. Este es el llamado centro de masas, y una transformación a las **coordenadas del centro de masas** nos da una descripción más sencilla del movimiento oscilatorio del oscilador armónico.

Antes de seguir, conviene también concretar la información necesaria para describir el oscilador armónico y la información que se puede deducir usando la Mecánica Clásica. El oscilador se describe mediante dos masas, m_1 y m_2, y la constante de fuerza, k, que permite calcular la fuerza, F, que actúa sobre cada una de las masas. Para resolver la segunda ley de Newton del movimiento, son necesarias dos datos independientes de información que describen el estado del sistema a un tiempo inicial dado. Estos datos pueden ser el valor de **x** y la energía cinética del oscilador a un tiempo dado. A partir de esta información, se pueden determinar en función del tiempo, las posiciones $\mathbf{x}_1$ y $\mathbf{x}_2$, las velocidades, $\mathbf{v}_1$ y $\mathbf{v}_2$ y las energías cinética y potencial de cada masa. Esta información es más de la necesaria, porque estamos más interesados en las energías cinética y potencial asociadas al oscilador entero como una unidad, que en los valores para cada una de las masas por separado. Esta es la principal razón de trabajar con las coordenadas del centro de masas.

En las coordenadas del centro de masas, la descripción física del sistema pasa de dos masas conectadas por un muelle de constante de fuerza k a una sola masa, llamada masa reducida, μ, conectada por un muelle de la misma constante de fuerza a una pared inamovible. ¿Por qué se usa esta transformación? La hacemos porque solamente nos interesa el movimiento *relativo* de estas dos masas, una con respecto a la otra y no sus movimientos individuales. Este cambio de coordenadas también reduce la descripción del movimiento periódico a una sola coordenada.

La posición del centro de masas, x_{cm}, y la masa reducida, μ, vienen dadas por las ecuaciones

$$x_{cm} = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2} \tag{18.38}$$

y

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{18.39}$$

Ahora usamos la segunda ley del movimiento de Newton para investigar la dinámica del oscilador armónico. Como el movimiento es en una dimensión, la magnitud escalar

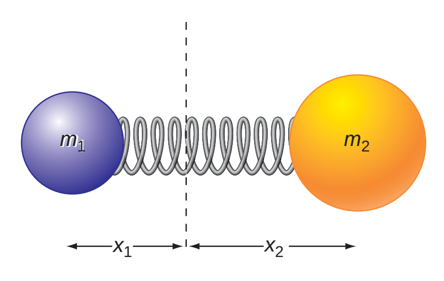


FIGURA 18.10
Se muestran dos masas desiguales conectadas por un muelle de constante de fuerza k. La intersección de la línea vertical con el muelle indica el centro de masas.

de la fuerza y la aceleración se pueden usar como sigue. Recordemos que la variable x denota la desviación de la extensión del muelle con respecto a suposición de equilibrio. Partiendo de

$$F = \mu a = \mu \frac{d^2x}{d\,t^2} \tag{18.40}$$

y usando la Ecuación (18.37) para la fuerza, la ecuación diferencial

$$\mu \frac{d^2x}{d\,t^2} + kx = 0 \tag{18.41}$$

que describe la dependencia con el tiempo de la distancia entre las masas relativas a su valor de equilibrio.

La solución general de esta ecuación diferencial es

$$x(t) = c_1 e^{+i\sqrt{(k/\mu)}\,t} + c_2 e^{-i\sqrt{(k/\mu)}\,t} \tag{18.42}$$

donde c_1 y c_2 son coeficientes arbitrarios. Podemos usar aquí la **fórmula de Euler**, $r\,e^{\pm i\theta} = r\cos\theta \pm i r \operatorname{sen}\theta$, para reescribir la Ecuación (18.42) como sigue

$$x(t) = c_1\left(\cos\sqrt{\frac{k}{\mu}}\,t + i\operatorname{sen}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\,t\right) + c_2\left(\cos\sqrt{\frac{k}{\mu}}\,t - i\operatorname{sen}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\,t\right) \tag{18.43}$$

Esta última ecuación se puede simplificar, además, de la forma

$$x(t) = b_1 \cos\sqrt{\frac{k}{\mu}}\,t + b_2 \operatorname{sen}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\,t \tag{18.44}$$

donde $b_1 = c_1 + c_2$ y $b_2 = i(c_1 - c_2)$. Esta es la solución general de la ecuación diferencial sin restricciones sobre b_1 y b_2. Debido a que la amplitud de la oscilación es real, se impone una condición límite que hace que b_1 y b_2 sean reales. La solución general contiene dos constantes de integración que se pueden determinar, para una solución específica, mediante las condiciones límite, $x(0)$ y $\mathrm{v}(0)=[dx(t)/dt]_{t=0}$. Por ejemplo, si $x(0) = 0$ y $\mathrm{v}(0) = \mathrm{v}_0$, entonces

$$x(0) = b_1 \cos\sqrt{\frac{k}{\mu}} \times 0 = b_1 = 0 \tag{18.45}$$

$$\mathrm{v}(0) = \left(\frac{dx(t)}{dt}\right)_{t=0} = b_2\sqrt{\frac{k}{\mu}}\cos\sqrt{\frac{k}{\mu}} \times 0 = b_2\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \text{y}$$

$$b_2 = \sqrt{\frac{\mu}{k}}\,\mathrm{v}_0$$

La solución específica toma la forma

$$x(t) = \sqrt{\frac{\mu}{k}}\,\mathrm{v}_0 \operatorname{sen}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\,t \tag{18.46}$$

Nótese que solamente nos queda el segundo término de la Ecuación (18.44). Esto se debe a que hemos elegido arbitrariamente $x(0) = 0$. Otras condiciones límites podrían dar lugar a soluciones en las que tanto b_1 como b_2 sean no nulos.

Debido a que las funciones seno y coseno son funciones periódicas de la variable t, x exhibe un movimiento oscilatorio. El periodo de oscilación, T, se define por la relación

$$\sqrt{\frac{k}{\mu}}\,(t + T) - \sqrt{\frac{k}{\mu}}\,t = 2\pi \tag{18.47}$$

dando

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{\mu}{k}} \tag{18.48}$$

La inversa de T se denomina frecuencia, ν:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{18.49}$$

Estas definiciones de ν y T permiten escribir x de la forma

$$x(t) = b_1 \cos 2\pi \frac{t}{T} + b_2 \operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{T} \tag{18.50}$$

A menudo, se introduce la frecuencia angular, $\omega = 2\pi\nu$, dando

$$x(t) = b_1 \cos\omega t + b_2 \operatorname{sen}\omega t, \text{ o lo que es igual, } x(t) = A\operatorname{sen}(\omega t + \alpha) \tag{18.51}$$

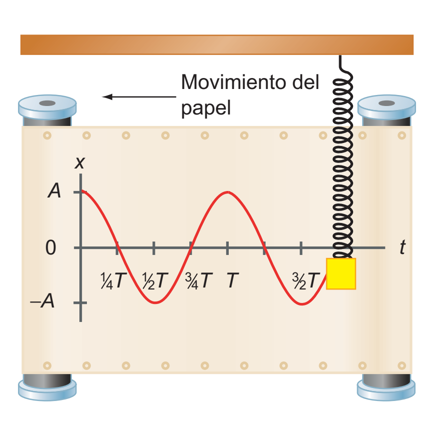


FIGURA 18.11 El movimiento periódico del oscilador armónico se pone de manifiesto si se representa el movimiento vertical en un registrador.

donde el desplazamiento de fase, α, se explora más tarde en el Problema ejemplo 18.5. En la Figura 18.11 se muestra el movimiento periódico oscilatorio del oscilador armónico.

Con una descripción matemática del movimiento, podemos comprobar la idea que tenemos del comportamiento oscilatorio. Debido a que la energía potencial, $E_{potencial}$, y la energía cinética, $E_{cinética}$, del oscilador están relacionadas con la magntiud de **x** y **v** por las ecuaciones

$$E_{potencial} = \frac{1}{2}kx^2 \quad \text{y} \quad E_{cinética} = \frac{1}{2}\mu v^2 \tag{18.52}$$

$E_{potencial}$ y $E_{cinética}$ se pueden expresar en términos de x, como se hace en el Problema Ejemplo 18.5.

Visualicemos los detalles esenciales del oscilador armónico en términos de las energías cinética y potencial. Se puede comunicar energía al oscilador armónico en reposo alargando o comprimiendo el muelle. Si se deja de añadir energía, las masas oscilan alrededor de sus posiciones de equilibrio. Este movimiento oscilatorio continúa indefinidamente en ausencia de disipación de energía, como la resultante de la fricción. El máximo desplazamiento de la posición de equilibrio depende de la constante de fuerza y de la cantidad de energía tomada. Se puede expresar en términos de la posición y la velocidad a $t = 0$. Las energías cinética y potencial también oscilan con el tiempo. El oscilador armónico puede tener cualquier valor positivo de la energía total. Conforme aumenta la cantidad de energía, aumentan su amplitud máxima de vibración y su velocidad máxima. Debido a que no hay restricciones sobre los valores de la energía que están permitidos, el oscilador armónico clásico tiene un **espectro continuo de energía**.

PROBLEMA EJEMPLO 18.5

Para un oscilador armónico descrito por $x(t) = A\operatorname{sen}(\omega t + \alpha)$, $\omega = (k/\mu)^{1/2}$, responda a las siguientes cuestiones.

a. ¿Cuáles son las unidades de A? ¿Qué papel tiene α en esta ecuación?
b. Represente gráficamente las energías cinética y potencial dadas por las siguientes ecuaciones en función del tiempo:

$$E_{cinética} = \frac{1}{2}mv^2 \quad \text{y} \quad E_{potencial} = \frac{1}{2}kx^2$$

c. Demuestre que la suma de las energías cinética y potencial es independiente del tiempo.

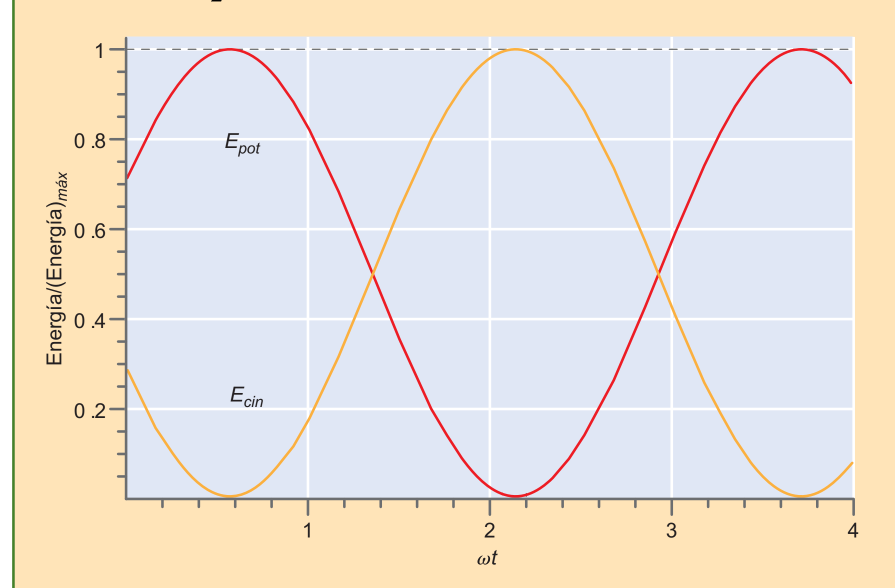
Solución

a. Debido a que $x(t)$ tiene unidades de longitud y la función seno es adimensional, A debe tener unidades de longitud. La cantidad α establece el valor de x a $t = 0$, ya que $x(0) = A\operatorname{sen}(\alpha)$.

b. Comenzamos expresando las energías cinética y potencial en términos de $x(t)$:

$$E_{cinética} = \frac{1}{2}\mu v^2 = \frac{1}{2}\mu\left(\frac{dx}{dt}\right)^2$$
$$= \frac{\mu}{2}(A\omega\cos(\omega t+\alpha))^2$$
$$= \frac{1}{2}\mu\omega^2 A^2\cos^2(\omega t+\alpha)$$

$$E_{potencial} = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}kA^2\operatorname{sen}^2(\omega t+\alpha) \quad \text{ya que} \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{y} \quad k = \mu\omega^2$$
$$= \frac{1}{2}\mu\omega^2 A^2\operatorname{sen}^2(\omega t+\alpha)$$



En la figura precedente, la energía se expresa en incrementos de $(1/2)\mu\omega^2 A^2$ y elegimos arbitrariamente $\alpha = \pi/6$. Nótese que las energías cinética y potencial están fuera de fase. ¿Por qué ocurre esto?

c. La línea de trazos negros de la figura precedente es la suma de las energías cinética y potencial, que es una constante. Esto se puede comprobar algebráicamente sumando las expresiones para $E_{cinética}$ y $E_{potencial}$:

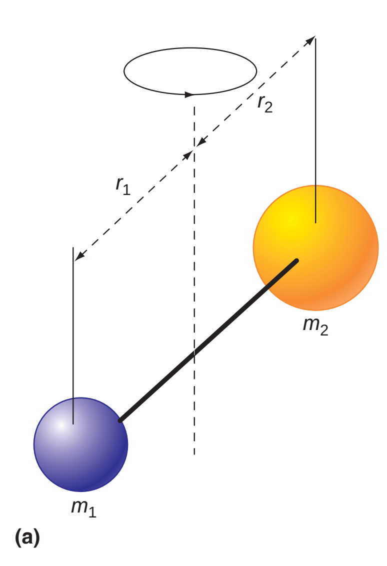
$$E_{total} = \frac{1}{2}\mu\omega^2 A^2\cos^2(\omega t+\alpha) + \frac{1}{2}\mu\omega^2 A^2\operatorname{sen}^2(\omega t+\alpha)$$
$$= \frac{1}{2}\mu\omega^2 A^2$$

Nótese que la suma de las energías cinética y potencial es independiente del tiempo, como debe ser, ya que no se ha añadido energía al sistema, después del estiramiento inicial del muelle.

REVISIÓN OPCIONAL

18.7 Movimiento angular y el rotor rígido clásico

El oscilador armónico es un buen ejemplo de movimiento lineal. En este sistema los vectores para la velocidad, momento y aceleración son todos paralelos a la dirección del movimiento. Sin embargo, no todo el movimiento es lineal lo que hace necesario



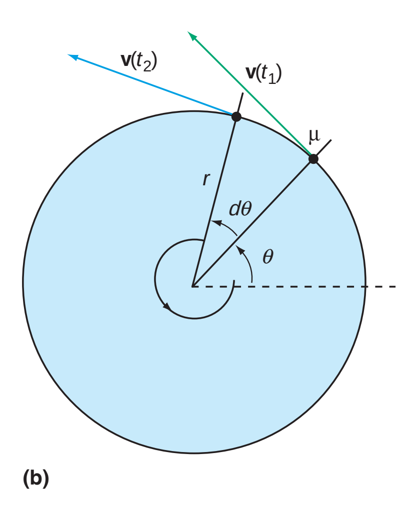


FIGURA 18.12
(a) El rotor rígido consta de dos masas separadas por una distancia fija. La línea vertical de trazos es el eje de rotación. Este es perpendicular al plano de rotación y pasa a través del centro de masas. (b) El rotor rígido en las coordenadas del centro de masas es una partícula simple de masa reducida μ rotando sobre un anillo de radio igual a la longitud de enlace. Se muestran la posición y velocidad de la masa reducida μ para dos tiempos.

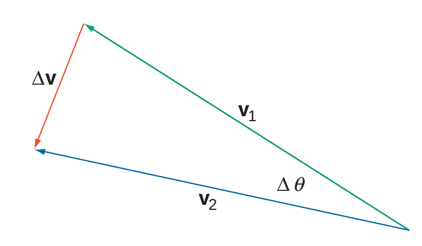


FIGURA 18.13
Diagrama vectorial de $\mathbf{v}_1$, $\mathbf{v}_2$ y $\Delta\mathbf{v}$ a partir de la Figura 18.12.

analizar el movimiento inducido por una fuerza que no se aplica en la dirección inicial del movimiento. ¿Por qué el movimiento rotacional es de interés para los químicos? Una molécula puede adquirir la energía por diferentes vías. La primera de ellas es la energía cinética, que está asociada al movimiento colectivo de todos los átomos de la molécula, o al centro de masas. Una segunda manera de almacenar energía, en forma de energía vibracional, ya la hemos discutido. Hemos demostrado que la molécula puede adquirir energía estirando sus enlaces. Ahora hacemos que la molécula gire además de vibrar y tener un movimiento traslacional. Se puede adquirir entonces energía adicional en este movimiento de rotación colectivo. El rotor rígido es un ejemplo sencillo de movimiento angular. Es un buen modelo para tratar la rotación de una molécula diatómica. El término rígido proviene de la suposición de que el movimiento de rotación no provoca un alargamiento del enlace. Los tres tipos de movimientos —translación, vibración y rotación— se denominan grados de libertad.

Consideremos el rotor rígido que se muestra en la Figura 18.12. El eje de rotación es perpendicular al plano de rotación y pasa a través del centro de masas. Están indicadas las distancias de las masas individuales al centro de masas. Como en el caso del oscilador armónico, es conveniente ver el movimiento del rotor rígido en las coordenadas del centro de masas porque solamente nos interesa el movimiento relativo de las dos masas. En esas coordenadas, el par de pesas es equivalente a una única masa $\mu = (m_1 m_2)/(m_1 + m_2)$ rotando en un plano a una distancia del eje fijo igual a la longitud de enlace.

En el sistema rotante bajo consideración, no hay fuerzas que se opongan a la rotación. Por esta razón, la energía potencial no se puede almacenar en el movimiento del rotor rígido. Esto significa que a diferencia del oscilador armónico, no hay interconversión de energía cinética y potencial. En el caso que estamos considerado, toda la energía transferida al rotor rígido aparece como energía cinética y, en ausencia de pérdidas disipativas, se retendrá indefinidamente.

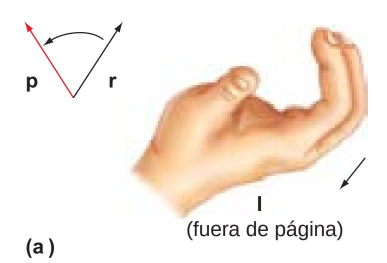
A continuación vamos a discutir los observables que caracterizan este sistema. La fuerza, el momento, la velocidad y la aceleración son todos vectores que tienen dos componentes, que puede elegirse de modo que caigan a lo largo de los ejes x e y de un sistema de coordenadas fijo. Sin embargo, es más conveniente tomar las dos componentes según las direcciones tangencial y radial. Para una órbita circular, el vector velocidad siempre tiene la dirección tangencial (*véase* el Suplemento de Matemáticas para una discusión más detallada sobre vectores). Si no hay aceleración según esta dirección, la magnitud de la velocidad es constante con el tiempo. La Figura 18.13 muestra que $\Delta\mathbf{v} = \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$ no es cero, debido a que la partícula experimenta una aceleración sobre esta órbita. Como la aceleración viene dada por $\mathbf{a} = \lim(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1)/(t_2 - t_1)_{\Delta t \to 0}$ la aceleración no es cero para el movimiento circular. Si las magnitudes de $\mathbf{v}_1$ y $\mathbf{v}_2$ son las mismas (como en el caso bajo consideración), solamente es no nula la componente radial de la aceleración. Esta componente se denomina **aceleración centrípeta**, $a_{centrípeta}$, y tiene una magnitud

$$a_{centrípeta}(t) = \frac{|\mathbf{v}(t)|^2}{r} \tag{18.53}$$

En el movimiento circular, el ángulo de rotación acumulado total, θ, es análogo a la variable distancia en el movimiento lineal. El ángulo se mide, típicamente, en **radianes**. Un radián es el ángulo para el cual la longitud del arco es igual al radio. Esta definición significa que los radianes están relacionados con los grados por 2π radianes $= 360°$ o un radián $= 57.3°$. La **velocidad angular** y la **aceleración angular**, que son análogas a $\mathbf{v}$ y $\mathbf{a}$ en el movimiento lineal, están definidas por

$$\boldsymbol{\omega} = \frac{d\theta}{dt} \quad \text{y} \quad \boldsymbol{\alpha} = \frac{d\boldsymbol{\omega}}{dt} = \frac{d^2\theta}{dt^2} \tag{18.54}$$

Las direcciones tanto de $\boldsymbol{\omega}$ como $d\boldsymbol{\omega}/dt$ están determinadas por la regla de la mano derecha y apunta según el eje de rotación. La aplicación de la regla de la mano derecha para determinar la dirección de ω se ilustra en la Figura 18.14. La aceleración angular es no nula si la partícula no se mueve con velocidad constante en su órbita circu-



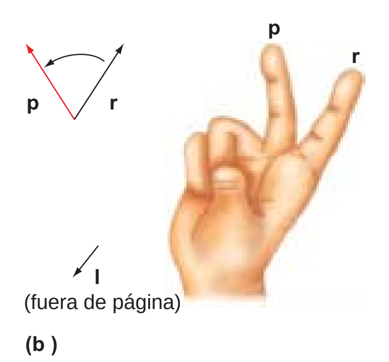
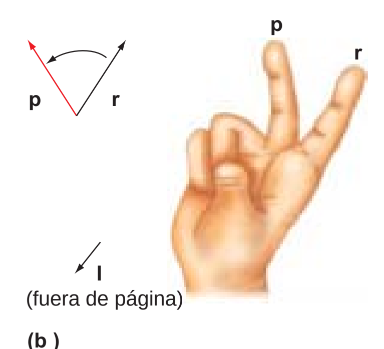


FIGURA 18.14
Se usa la regla de la mano derecha para determinar la dirección del vector velocidad angular.





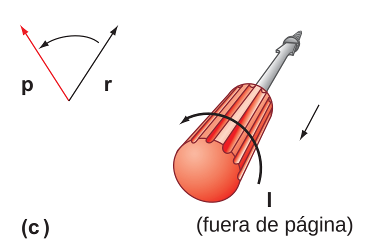


FIGURA 18.15
Se usa la regla de la mano derecha para determinar el producto vectorial de dos vectores.

lar. Tengamos en cuenta que ω es un vector perpendicular al plano de rotación. Como la velocidad también está definida por la expresión

$$\mathbf{v} = \frac{\Delta \mathbf{s}}{\Delta t} = \frac{r\Delta Y}{\Delta \mathbf{t}} \text{ en el límite cuando } \Delta t \to 0,\ \mathrm{v} = \frac{rd\theta}{dt} = r\omega \qquad (18.55)$$

se pueden relacionar las velocidades angular y lineal. En el caso bajo consideración, la aceleración según la dirección del movimiento es cero, y la expresión para $d\omega/dt$ en la Ecuación (18.54) se puede integrar para dar

$$\theta = \theta_0 + \omega t \qquad (18.56)$$

Se puede demostrar que para una aceleración constante según la dirección del movimiento,

$$\omega = \omega_0 + \alpha t \qquad (18.57)$$

$$\theta = \theta_0 + \omega_0 t + \frac{1}{2}\alpha t^2$$

La energía cinética se puede expresar en la forma

$$E_{cinética} = \frac{1}{2}\mu \mathrm{v}^2 = \frac{1}{2}\mu r^2\omega^2 = \frac{1}{2}I\omega^2 \qquad (18.58)$$

La cantidad μr^2 se denomina **momento de inercia** y viene dado por el símbolo I. Con esta definición, la energía cinética toma una forma similar al movimiento lineal con el momento de inercia y la velocidad angular haciendo el papel de la masa y de la velocidad lineal.

Para desarrollar una relación similar a $\mathbf{F} = m\mathbf{a} = d\mathbf{p}/dt$ para el movimiento angular, el momento angular, **l**, se define como

$$\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \qquad (18.59)$$

donde × indica el producto vectorial entre **r** y **p**. El uso de la regla de la mano derecha para determinar la orientación de **l** relativa a **r** y **p** se muestra en la Figura 18.15.

La magnitud de **l** está dada por

$$l = pr\,\mathrm{sen}\,\phi = \mu \mathrm{v} r\,\mathrm{sen}\,\phi \qquad (18.60)$$

donde ϕ es el ángulo entre los vectores **r** y **p**. Para el movimiento circular, r y p son perpendiculares, de forma que $l = m\mathrm{v}r$. La ecuación $E = p^2/2m$ y la definición de momento angular se pueden usar para expresar la energía cinética en términos de l:

$$E = \frac{p^2}{2\mu} = \frac{l^2}{2\mu r^2} = \frac{l^2}{2I} \qquad (18.61)$$

La Mecánica Clásica no introduce ninguna restricción para la dirección o la magnitud de **l**. Como para cualquier observable de un sistema clásico, la magnitud de **l** puede cambiar en una cantidad incrementalmente pequeña. Por tanto, se puede almacenar cualquier cantidad de energía en el rotor rígido y un incremento de la energía supone un aumento de la frecuencia angular. Debido a que la cantidad de energía se puede aumentar en cantidades infinitesimalmente pequeñas, el rotor rígido clásico tiene un espectro de energía continuo, justamente igual que el oscilador armónico clásico.

SUPLEMENTO

18.8 Cuantización espacial

El hecho de que los operadores $\hat{H}$, $\hat{l}^2$ y $\hat{l}_z$ commutan mientras $\hat{l}_x$, $\hat{l}_y$ y $\hat{l}_z$ no commutan entre sí, establece que se pueden conocer simultáneamente la energía, la magnitud del vector momento angular y el valor de cualquier de sus componentes, pero las otras dos componentes del momento angular no pueden conocerse. Esto contrasta con la Mecánica

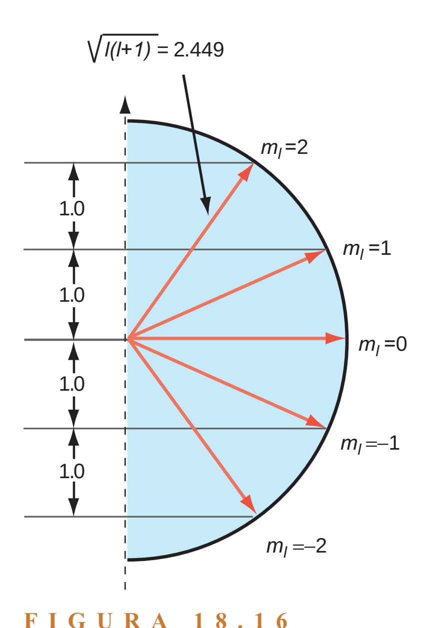


FIGURA 18.16
Posibles orientaciones del vector momento angular $|\mathbf{l}| = \sqrt{l(l+1)}\,\hbar$ y $l_z = m_l\hbar$, $l \geq |m_l|$ si $l = 2$. Las longitudes indicadas están en unidades de $\hbar$.

Clásica en la que las tres componentes del vector momento angular se pueden especificar simultáneamente. En tal caso, se pueden conocer tantola longitud del vector como su dirección.

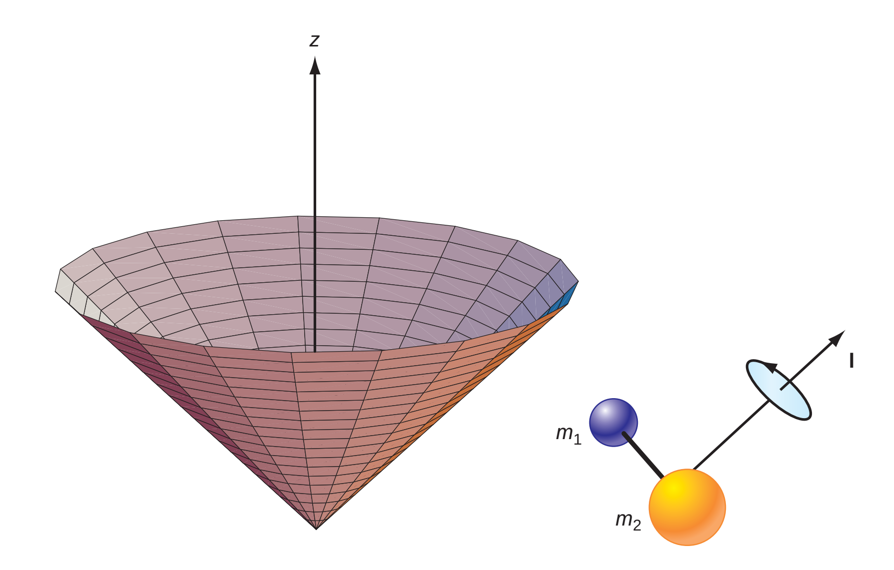
Resumamos gráficamente lo que sabemos sobre el vector momento angular asociado a la molécula rotante en tres dimensiones. Al hacerlo, se mezclan las descripciones clásica y mecanocuántica. Por esta razón lo que sigue es una descripción **semiclásica**. La componente conocida se elige según la dirección z. En la Figura 18.16, mostramos lo que sabemos acerca de $\mathbf{l}$ y l_z. La magnitud de $\mathbf{l}$ es $\sqrt{l(l+1)}\,\hbar$ y la de $l_z = m_l\hbar$. El vector $\mathbf{l}$ no puede caer en el eje z porque $\left|\sqrt{m_l(m_l+1)}\right| > |m_l|$ de forma que $|m_l| \leq l$. Desde otro punto de vista, $\mathbf{l}$ no puede ligarse al eje z porque los conmutadores de la Ecuación (18.31) son no nulos. Si $\mathbf{l}$ cayese en el eje z, entonces l_x y l_y serían ambos cero y, por tanto, las tres componentes del vector $\mathbf{l}$ se conocerían simultáneamente. El hecho de que sólo $|\mathbf{l}|$ y una de sus componentes se puede conocer simultáneamente es una manifestación directa del hecho de que los operadores $\hat{l}_x$, $\hat{l}_y$ y $\hat{l}_z$ con conmutan entre sí.

Pese a que el dibujo de la Figura 18.16 es útil, no muestra a $\mathbf{l}$ como un vector tridimensional. Modificamos esta figura para tener en cuenta la naturaleza tridimensional de $\mathbf{l}$ en la Figura 18.17 para el caso en que $l = 2$ y $m_l = 2$. El vector $\mathbf{l}$ se muestra como una línea en la superficie de un cono con origen en su vértice. El vector $|\mathbf{l}|$ y su proyección sobre el eje z se conocen exactamente y se pueden determinar a partir de la figura. Sin embargo, las componentes del vector momento angular, según los ejes x e y, l_x y l_y, no se pueden conocer exacta y simultáneamente. Todo lo que se puede conocer sobre ellos es que $l^2 - l_z^2 = l_x^2 + l_y^2 = l(l+1)\hbar^2 - m_l^2\hbar^2$. Esta ecuación define el círculo en el que termina el cono en su parte abierta. La Figura 18.17 muestra todo lo que podemos conocer simultáneamente sobre las componentes del momento angular. Para dar un sentido más físico a la Figura 18.17, se muestra también un rotor rígido clásico para el que la componente z del vector momento angular es la misma que en el caso mecanocuántico. No debemos tomar esta comparación literalmente, ya que el rotor sólo se puede representar como hemos mostrado cuando las tres componentes del momento angular se pueden conocer simultáneamente. Esto no es posible para un rotor rígido mecanocuántico.

La Figura 18.18 combina en una figura la información sobre todos los posibles valores de m_l consistentes con $l = 2$. Esta descripción se denomina a menudo **modelo vectorial del momento angular**. Solamente están permitidas las orientaciones de $\mathbf{l}$ para las que el vector está ligado a uno de los conos. De estas consideraciones emerge un resultado sorprendente. ¡No sólo están cuantizxadas las posibles magnitudes del momento angular, sino que el vector sólo puede tener ciertas orientaciones en el espacio! Este resultado se denomina **cuantización espacial**.

¿Cuál es la situación análoga en Mecánica Clásica? Debido a que l_x, l_y y l_z se pueden conocer simultáneamente para un sistema clásico, y debido a que sus valores no están cuantizados, las posibles orientaciones de $\mathbf{l}$ barren una superficie esférica continua. ¡El contraste entre los comportaientos clásico y cuántico es claramente evidente! Resulta también claro

FIGURA 18.17
Ejemplo de un vector momento angular para el que solamente son conocidos l^2, l_z y $l_x^2 + l_y^2$. En este caso, $l = 2$ y $m_1 = +2$. La parte derecha de la figura ilustra un rotor rígido clásico para el que el vector momento angular tiene la misma componente l_z.



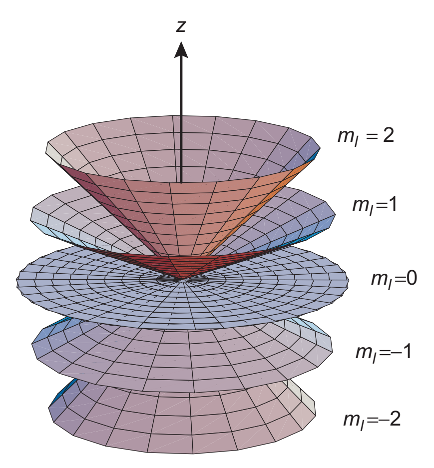


FIGURA 18.18
Todas las posibles orientaciones de un vector momento angular con $l = 2$. Se muestra la componente z del momento angular en unidades de $\hbar$.

cómo concuerdan los resultados cuánticos y clásicos para altas energías (números cuánticos grandes). Para un valor dado de l, hay $2l + 1$ superficies cónicas en un diagrama vectorial como el mostrado en la Figura 18.18. Para valores grandes de l, los conos individuales están tan próximos entre sí, que se mezclane en una esfera y el vector momento angular no exhibirá más cuantización espacial.

PROBLEMA EJEMPLO 18.6

¿Cuántos conos del tipo mostrado en la Figura 18.18 hay para $l = 1000$? ¿Cuál es el ángulo permitido más pequeño entre **l** y el eje z?

Solución

Habrán $2l + 1$ o 2001 conos. El ángulo más pequeño permitido es para $L_z = 1000\,\hbar$, y está dado por

$$\cos\phi = \frac{l}{\sqrt{l(l+1)}} = \frac{1000}{1000.50}$$
$$\phi = 0.03 \text{ radianes} = 1.7^\circ$$

Vocabulario

aceleración angular
aceleración centrípeta
comportamiento oscilatorio
constante de fuerza
coordenadas del centro de masas
cuantización espacial
degeneración
energía en el punto cero
espectro de energía continua
fórmula de Euler
frecuencia de oscilación
funciones armónicas esféricas
longitud de enlace
modelo vectorial del momento angular
momento angular
momento de inercia
movimiento translacional
orbital
oscilador armónico
polinomios de Hermite
radianes
rotación
rotor rígido
semiclásica
separación de variables
velocidad angular
vibración

Cuestiones sobre conceptos

C18.1 ¿Cuál es la dependencia funcional de la energía total del oscilador armónico cuántico con la variable de posición x?

C18.2 Las dos funciones propias de la energía total linealmente independientes para la rotación en dos dimensiones son

$$\Phi_+(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\phi} \quad \text{y} \quad \Phi_-(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-im_l\phi}$$

¿Cuál es la diferencia en el movimiento para estas dos soluciones? Explique la respuesta.

C18.3 La cuantización espacial se discutió en la Sección Suplemento 18.8. Supongamos que tenemos un gas que consta de átomos, cada uno de los cuales tiene un momento angular no nulo. ¿Están alineados todos sus vectores momento angular?

C18.4 ¿Por qué el vector momento angular puede caer en el eje z para la rotación en dos dimensiones en el plano x–y pero no para la rotación en el espacio tridimensional?

C18.5 La energía en el punto cero de la partícula en la caja tiende a cero cuando la longitud de la caja se aproxima a infinito. ¿Cuál es el análogo apropiado para el oscilador armónico cuántico?

C18.6 Explique con palabras por qué aumenta con $|x|$ la amplitud de las funciones propias de la energía total del oscilador armónico mecano cuántico, como se muestra en la Figura 18.4.

C18.7 ¿Por qué la energía de una molécula rotante depende de l, pero no de m_l?

C18.8 ¿Son las funciones reales de las Ecuaciones (18.34) y (18.35) funciones propias de l_z? Justifique la respuesta.

C18.9 ¿Por qué sólo se precisa un número cuántico para caracterizar las funciones propias de rotación en dos dimensiones, mientras que son necesarios dos números cuánticos para caracterizar las funciones propias de la rotación en tres dimensiones?

C18.10 ¿Qué hace especial a la dirección z de forma que $\hat{l}^2$, $\hat{H}$ y $\hat{l}_z$ conmutan, mientras que $\hat{l}^2$, $\hat{H}$ y $\hat{l}_x$ no conmutan?

Problemas

P18.1 La constante de fuerza para $H^{19}F$ es 966 N m^{-1}.

a. Calcule la energía vibracional en el punto cero de esta molécula para un potencial armónico.

b. Calcule la frecuencia de la luz necesaria para excitar esta molécula desde el estado fundamental al primero excitado.

P18.2 Sustituyendo en la ecuación de Schrödinger del oscilador armónico, demuestre que la función de onda del estado fundamental vibracional es una función propia del operador energía total. Determine el valor propio de la energía.

P18.3 Integrando adecuadamente demuestre que las funciones propias del oscilador armónico $\psi_0(x) = (\alpha/\pi)^{1/4} e^{-(1/2)\alpha x^2}$ y $\psi_2(x) = (\alpha/4\pi)^{1/4}(2\alpha x^2 - 1)e^{-(1/2)\alpha x^2}$ son ortogonales en el intervalo $-\infty < x < \infty$ y que $\psi_2(x)$ está normalizada en el mismo intervalo. A evaluar las integrales de este tipo, tenga en cuenta que $\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\,dx = 0$ si $f(x)$ es una función impar de x y $\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\,dx = 2\int_0^{\infty} f(x)\,dx$ si $f(x)$ es una función par de x.

P18.4 Evalúe las energías medias cinética y potencial, $\langle E_{cinética}\rangle$ y $\langle E_{potencial}\rangle$, para el estado fundamental ($n = 0$) del oscilador armónico, llevando a cabo las apropiadas integraciones.

P18.5 Evalúe las energías medias cinética y potencial, $\langle E_{cinética}\rangle$ y $\langle E_{potencial}\rangle$, para el segundo estado excitado ($n = 2$) del oscilador armónico, con las apropiadas integraciones.

P18.6 Evalúe la amplitud vibracional promedio de un oscilador armónico cuántico en torno a su valor de equilibrio, $\langle x\rangle$, para el estado fundamental ($n = 0$) y para los dos primeros excitados ($n = 1$ y $n = 2$). Use la sugerencia sobre a la evaluación de integrales en el Problema P18.3.

P18.7 Evalúe el momento lineal promedio del oscilador armónico cuántico, $\langle p_x\rangle$, para el estado fundamental ($n = 0$) y los dos primeros excitados ($n = 1$ y $n = 2$). Use la sugerencia sobre la evaluación de integrales del Problema P18.3.

P18.8 Evalúe el promedio del cuadrado de la amplitud vibracional del oscilador armónico cuántico en torno a su valor de equilibrio, $\langle x^2\rangle$, para el estado fundamental ($n = 0$) y los dos primeros excitados ($n = 1$ y $n = 2$). Use la sugerencia sobre la evaluación de integrales del Problema P18.3.

P18.9 Evalúe el promedio del cuadrado del momento lineal del oscilador armónico cuántico, $\langle p_x^2\rangle$, para el estado fundamental ($n = 0$) y para los dos primeros excitados ($n = 1$ y $n = 2$). Use la sugerencia sobre evaluación de integrales del Problema P18.3.

P18.10 Usando los resultados de los Problemas P18.6 a P18.9, calcule las incertidumbres en la posición y el momento $\sigma_p^2 = \langle p^2\rangle - \langle p\rangle^2$ y $\sigma_x^2 = \langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2$ para el estado fundamental ($n = 0$) y los dos primeros excitados ($n = 1$ y $n = 2$) del oscilador armónico cuántico. Compare el resultado con las predicciones del principio de incertidumbre de Heisenberg.

P18.11 La frecuencia vibracional de $^1H^{35}Cl$ es 8.963×10^{13} s^{-1}. Calcule la constante de fuerza de la molécula. ¿Qué masa se requiere para alargar 1.00 cm un muelle clásico con esta constante de fuerza? Use la aceleración gravitacional de la Tierra a nivel del mar.

P18.12 Dos masas de 1.00 g se unen con un muelle de constante de fuerza $k = 500$ kg s^{-2}. Calcule la energía en el punto cero del sistema y compárela con la energía térmica kT. Si la energía en el punto cero se convierte en translacional ¿cuál sería la velocidad de las masas?

P18.13 Use $\sqrt{\langle x^2\rangle}$ como se ha calculado en el Problema P18.8 como medida de la amplitud vibracional de una molécula. ¿Qué fracción es $\sqrt{\langle x^2\rangle}$ de la longitud de enlace de 127 pm de la molécula de HCl para $n = 0$, 1 y 2? La constante de fuerza para la molécula de $^1H^{35}Cl$ es 516 N m^{-1}.

P18.14 $^1H^{35}Cl$ tiene una constante de fuerza de 516 N m^{-1} y un momento de inercia de 2.644×10^{-47} kg m^2. Calcule la frecuencia de la luz correspondiente a la energía más baja de las transiciones vibracional pura y rotacional pura. ¿En qué regiones del espectro electromagnético se darán las transiciones?

P18.15 La frecuencia vibracional del N_2 expresada en números de onda es 2358 cm^{-1}. ¿Cuál es la constante de fuerza asociada con el triple enlace $N \equiv N$? Cuánto se alargaría un muelle clásico con esta constante de fuerza si se uniera a él una masa de 1.00 kg ? Use la aceleración gravitacional de la Tierra a nivel del mar.

P18.16 La constante de fuerza para la molécula de $^1H^{35}Cl$ es 516 N m^{-1}. Calcule la energía vibracional en el punto cero de esta molécula. Si esta cantidad de energía se convierte en energía translacional, ¿cómo de rápido se moverá la molécula? Compare esta velocidad con la raiz de la velocidad cuadrática media a partir de la teoría cinética de gases, $|\mathbf{v}|_{rms} = \sqrt{3kT/m}$ para $T = 300$ K.

P18.17 Una molécula en fase gas $^1H^{19}F$, con una longitud de enlace de 91.7 pm, rota en un espacio tridimensional.

a. Calcule la energía en el punto cero asociada con esta rotación.

b. ¿Cuál es el cuanto más pequeño de energía que se puede absorber por esta molécula en una excitación rotacional?

P18.18 Una molécula de $^1H^{19}F$, con una longitud de enlace de 91.7 pm, absorbida sobre una superficie rota en dos dimensiones.

a. Calcule la energía en el punto cero asociada a esta rotación.

b. ¿Cuál es el menor cuanto de energía que puede absorber esta molécula en una excitación rotacional?

P18.19 El momento de inercia de $^1H^{35}Cl$ es 2.644×10^{-47} kg m^2. Calcule E_{rot}/kT para J = 0, 5, 10 y 20 a 298 K. ¿Para cuál de esos valores de J es $E_{rot}/kT < 1$?

P18.20 Usando la distribución de Boltzmann, calcule n_J/n_0 para $^1H^{35}Cl$ para los valores de J del Problema P18.19 a $T = 298$ K. ¿Pasa n_J/n_0 por un máximo al aumentar J? Si es así, ¿qué podemos decir sobre el valor de J correspondiente al máximo?

P18.21 Sustityendo en la ecuación de Schrödinger para la rotación en tres dimensiones, demuestre que la función de onda rotacional $(5/16\pi)^{1/2}(3\cos^2\theta - 1)$ es una función propia del operador energía total. Determine el valor propio de la energía.

P18.22 Demuestre efectuando la integración necesaria que las funciones propias de la ecuación de Schrödinger para la rotación en dos dimensiones,

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im_l\phi} \quad \text{y} \quad \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-in_l\phi},\ m_l \neq n_l$$

son ortogonales.

P18.23 Vamos a deducir el conmutador $[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = i\hbar\hat{l}_z$.

a. El vector momento angular en tres dimensiones tiene la forma $\mathbf{l} = \mathbf{i}\,l_x + \mathbf{j}\,l_y + \mathbf{k}\,l_z$ donde los vectores unitarios en las direcciones x, y y z se denotan mediante $\mathbf{i}$, $\mathbf{j}$ y $\mathbf{k}$. Determine l_x, l_y y l_z desarrollando el producto vectorial 3 × 3 $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$. Los vectores $\mathbf{r}$ y $\mathbf{p}$ están dados por $\mathbf{r} = \mathbf{i}\,x + \mathbf{j}\,y + \mathbf{k}\,z$ y $\mathbf{p} = \mathbf{i}\,p_x + \mathbf{j}\,p_y + \mathbf{k}\,p_z$.

b. Sustituya los operadores para la posición y el momento en las expresiones para l_x y l_y. Escriba siempre el operador posición a la izquierda del operador momento en un producto sencillo de los dos.

c. Demuestre que $[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = i\hbar\hat{l}_z$.

P18.24 Para la rotación molecular, se usa el símbolo J en lugar de l como número cuántico del momento angular. Una molécula de $^1H^{35}Cl$ cuya longitud de enlace y constante de fuerza son 127 pm y 516 N m^{-1}, respectivamente, tiene el número cuántico rotacional $J = 10$ y el número cuántico vibracional $n = 0$.

a. Calcule la energía rotacional y vibracional de la molécula. Compare cada una de esas energías con kT a 300 K.

b. Calcule el periodo para la rotación y la vibración. ¿Cuántas veces rota la molécula durante un periodo de vibración?

P18.25 ¿Para qué valores de θ, $Y_2^0(\theta,\phi) = (5/16\pi)^{1/2}(3\cos^2\theta - 1)$ tiene nodos ? ¿Son los nodos puntos, líneas, planos u otras superficies?

P18.26 Las funciones de onda p_x y d_{xz} son combinaciones lineales de las funciones armónicas esféricas, que son funciones propias de los operadores $\hat{H}$, $\hat{l}^2$, y $\hat{l}_z$ para la rotación en tres dimensiones. Las combinaciones se han elegido para dar lugar a funciones reales. ¿Son funciones propias de $\hat{l}_z$? Responda a esta cuestión aplicando el operador a las funciones.

P18.27 Demuestre que la función $Y_2^0(\theta,\phi) = (5/16\pi)^{1/2}(3\cos^2\theta - 1)$ está normalizada en el intervalo $0 \le \theta \le \pi$ y $0 \le \phi \le 2\pi$.

P18.28 ¿Es posible conocer simultáneamente la orientación angular de una molécula rotante en un espacio bidimensional y su momento angular? Responda a esta pregunta evaluando el conmutador $[\phi, -i\hbar(\partial/\partial\phi)]$.

P18.29 A 300 K, la mayoría de moléculas están en el estado vibracional fundamental. ¿Es esto cierto para su grado de libertad rotacional? Calcule $n_{J=1}/n_{J=0}$ y $n_{J=5}/n_{J=0}$ para la molécula de $H^{35}Cl$ cuya longitud de enlace es 1.27×10^{-10} m. Asegúrese de tener en cuenta la degeneración de los niveles.

P18.30 Dibuje un gráfico (a escala) mostrando los conos del momento angular consistentes con $l = 5$. Calcule los semiángulos para cada uno de los conos.

Simulaciones, animaciones y problemas basados en la Web

W18.1 Se investiga el movimiento de una partícula en un potencial armónico, y se varían la energía de la partícula y la constante de fuerza k usando deslizadores. La energía cinética y potencial se representan en función de la posición x, y el resultado de la medida de la probabilidad de detectar la partícula en x se representa como una gráfica de densidad. Se pide que se use la información acumulada para explicar el movimiento de la partícula.

W18.2 Los niveles de energía permitidos para el oscilador armónico se determinan mediante integración numérica de la ecuación de Schrödinger, partiendo de la región prohibida clásicamente, a la izquierda del potencial. El criterio de que la energía es un valor propio del problema es que la función de onda decaiga a cero en la región prohibida clásicamente, a la derecha del potencial. La energía en el punto cero se determina para diferentes valores de k. Para obtener una relación funcional entre la energía en el punto cero y k se representan gráficamente los resultados.

W18.3 Se calcula la probabilidad de encontrar al oscilador armónico en la región prohibida clásicamente, P_n. El estudiante genera una serie de valores de P_n para $n = 0, 1, 2, ..., 20$ y los representa gráficamente.

CAPITULO 19

Espectroscopía vibracional y rotacional de moléculas diatómicas

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

Los químicos disponen de una amplia variedad de técnicas espectroscópicas . Con esas técnicas se pueden identificar moléculas desconocidas, se pueden medir las longitudes de enlace y se pueden determinar las constantes de fuerza asociadas a los enlaces químicos. Las técnicas espectroscópicas están basadas en las transiciones que tienen lugar entre diferentes estados de energía de las moléculas, cuando interactúan con la radiación electromagnética. En este capítulo, describimos cómo interactúa la luz con las moléculas para inducir transiciones entre estados. En particular, discutimos la absorción de la radiación electromagnética en las regiones del espectro infrarrojo y de microondas. La luz de esas longitudes de onda induce transiciones entre estados propios de energía vibracional y rotacional. ■

19.1 Una introducción a la espectroscopía

Las distintas formas de **espectroscopía** están entre las herramientas más poderosas que tienen los químicos a su disposición para sondear el mundo a nivel atómico y molecular. En este Capítulo iniciamos una discusión de la espectroscopía molecular que retomaremos de nuevo en capítulos posteriores. La espectroscopía atómica se discutirá de forma separada en el Capítulo 22. La información que es accesible a través de la espectroscopía molecular imcluye longitudes de enlace (espectroscopía rotacional) y las frecuencias de los movimientos oscilatorios característicos asociados a los enlaces químicos (espectroscopía vibracional). Además, los niveles de energía permitidos para los electrones en las moléculas se pueden determinar mediante la espectroscopía electrónica, que se discutirá en el Capítulo 26. Esta información espectroscópica es crucial para una comprensión profunda del enlace químico y la reactividad de las moléculas. En todas estas espectroscopías, los átomos o moléculas absorben radiación electromagnética y sufren transiciones entre los estados cuánticos permitidos.

En las espectroscopías de interés para los químicos, los átomos o moléculas están confinados en un recipiente que es parcialmente transparente a la radiación electromagnética. En la mayor parte de los experimentos se mide la atenuación o la intensificación de la radiación incidente resultante de la excitación o desexcitación de los átomos o moléculas de interés, en función de la longitud de onda o frecuencia incidentes. Debido a que los sistemas mecanocuánticos tienen un espectro discreto de energía, un espectro de absorción o emisión consta de picos individuales, cada uno de los cuales está asociado a una trasición permitida entre dos niveles de energía del sistema. Como mostraremos más tarde, en la Sección Suplemento 19.9, la frecuencia a la que se absorbe o emite energía está relacionada con los niveles de energía implicados en la transición por

$$h\nu = \left|E_2 - E_1\right| \tag{19.1}$$

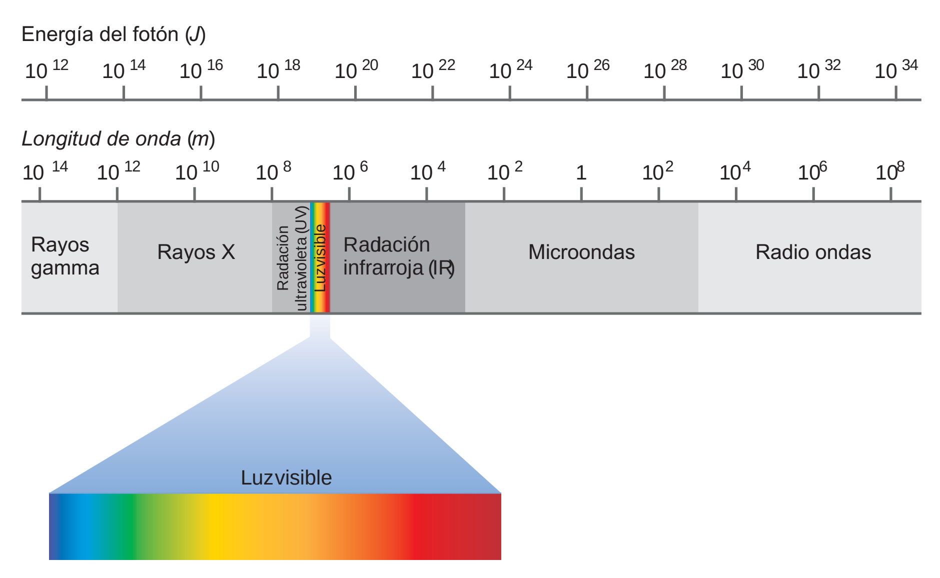


FIGURA 19.1
El espectro electromagnético representado en la escala logarítmica.



19.1 Niveles de energía y espectro de emisión

La energía del fotón que se usa en las espectroscopías discutidas en este capítulo abarca nueve órdenes de magnitud, yendo desde la región de microondas a los rayos X. Esto constituye una indicación de los espaciados tan diferentes de los niveles de energía sondeados por esas técnicas. El espaciado de los niveles de energía más pequeño es el de la resonancia magnética nuclear (RMN), que se discute en el Capítulo 29, y el más grande es el de la espectroscopía electrónica en la que los electrones son promocionados desde los niveles de energía más bajos a los más altos. Las transiciones entre los niveles de energía rotacional y vibracional están a medio camino entre estos dos extremos, teniendo los niveles de energía rotacional un espaciado menor que los vibracionales. El espectro electromagnético se describe esquemáticamente en la Figura 19.1. Un examen de esta figura muestra que la luz visible es una parte muy pequeña del espectro.

En la Tabla 19.1 se muestran las regiones espectrales asociadas a varias espectroscopías. Por razones históricas, los espectroscopistas usan comúnmente la cantidad **número de ondas** , $\tilde{\nu} = 1/\lambda$, que tiene unidades de centímetros inversos, en lugar de la longitud de onda λ o la frecuencia ν, para designar las transiciones espectrales. La relación entre ν y $\tilde{\nu}$ está dada por $\nu = \tilde{\nu}\, c$, donde c es la velocidad de la luz. Es importante usar unidades consistentes cuando se calculan las diferencias de energía entre estados asociada a una frecuencia en unidades de segundos inversos y en unidades de centímetros inversos. La Ecuación (19.1) expresada en ambas unidades es $|E_2 - E_1| = h\nu = hc\tilde{\nu}$.

TABLA 19.1

Espectroscopías importantes y su rango espectral

Rango espectral	λ (nm)	$\nu/10^{14}$ (Hz)	$\tilde{\nu}(\text{cm})^{-1}$	Energía (kJ/mol)	Espectroscopía
Radio	$\sim 1 \times 10^9$	$\sim 10^{-6}$	~0.01	$\sim 10^{-8}$	NMR
Microondas	~100,000	$\sim 10^{-2}$	~100	$\sim 10^{-2}$	Rotacional
Infrarroja	~1000	~3.0	~10,000	$\sim 10^{3}$	Vibracional
Visible (rojo)	~700	~4	~14,000	$\sim 10^{5}$	Electrónica
Visible (azul)	~450	~6	~22,000	$\sim 3 \times 10^{5}$	Electrónica
Ultravioleta	<300	>10	>30,000	$>5 \times 10^{5}$	Electrónica

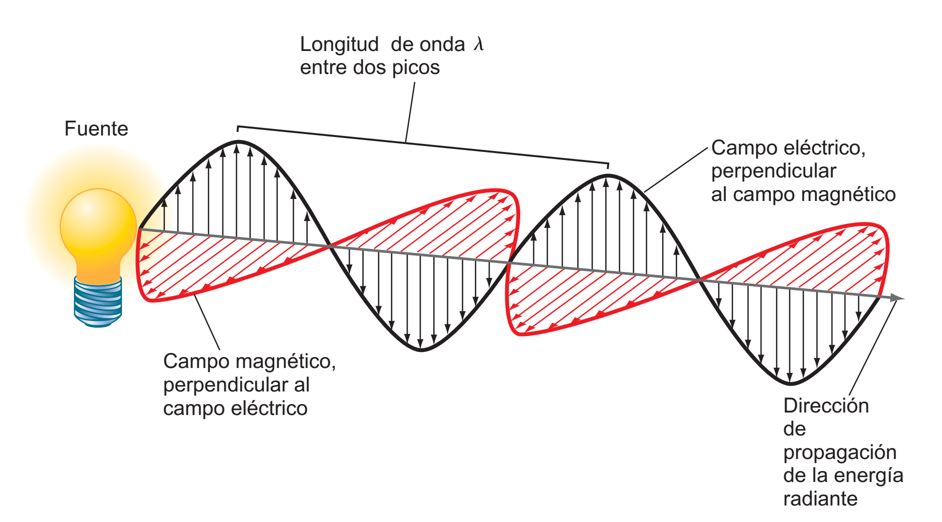


FIGURA 19.2
Los campos eléctrico y magnético asociados a la propagación de una onda de luz.

El hecho de que átomos y moléculas posean una serie discreta de niveles de energía es una característica esencial de todas las espectroscopías. Si todas las moléculas tuvieran un espectro continuo de energía, sería muy difícil distinguirlas sobre la base de sus espectros de absorción. Sin embargo, como se discute en la Sección 19.4, no todas las transiciones entre entre estados elegidos arbitrariamente tienen lugar. Las **reglas de selección** nos dicen qué transiciones se observarán experimentalmente. Debido a que las espectroscopías implican transiciones entre estados cuánticos, debemos decribir primeramente cómo inetracciona la radiación con la materia.

Comenzamos con una descripción cualitativa de la transferencia de energía desde el campo electromagnético a una molécula dando lugar a una excitación vibracional. La luz es una onda electromagnética propagándose que tiene componentes del campo eléctrico y magnético perpendiculares entre sí, como se muestra en la Figura 19.2. Consideremos el efecto de un campo eléctrico dependiente del tiempo sobre una "molécula" diatómica dipolar clásica restringida a moverse en una dimensión. Tal molécula se muestra en la Figura 19.3. Si el muelle se reemplaza por una varilla rígida, la molécula no podría tomar la energía del campo. Sin embargo, el muelle permite que las dos masas oscilen en torno a su distancia de equilibrio, generando por tanto un momento dipolar que varía periódicamente. Si el campo eléctrico y la oscilación del momento dipolar tienen la misma frecuencia y están en fase, la molécula puede absorber energía del campo. Una "molécula" clásica puede tomar cualquier cantidad de energía y el espectro de absorción es continuo.

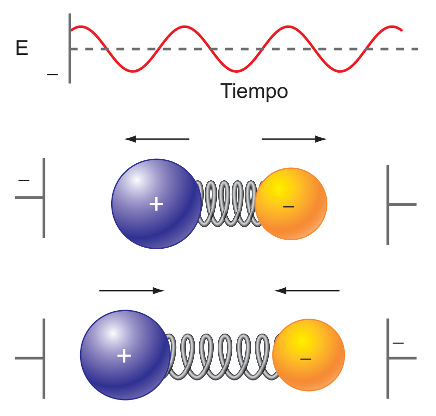


FIGURA 19.3
Esquema de la interacción de un oscilador armónico clásico restringido a moverse en una dimensión, bajo la influencia de un campo eléctrico. La variación sinusoidal del campo eléctrico mostrada en la parte superior de la figura se aplica entre el par de placas de un condensador. Las flechas indican la dirección de la fuerza sobre cada una de las dos masas cargadas. Si las fases del campo y la vibración son como se muestran, el oscilador absorberá energía en ambos semiciclos de alargamiento y compresión.

Para una molécula mecanocuántica real, la interacción con el campo electromagnético es similar. El campo eléctrico actúa sobre un momento dipolar de la molécula que puede ser de dos tipos: permanente y dinámico. Las moléculas polares como HCl tienen un **momento dipolar permanente**. Conforme las moléculas vibran, se puede generar un **momento dipolar dinámico** adicional inducido. ¿De dónde proviene el dipolo dinámico? La magnitud del momento dipolar depende de la longitud de enlace y del grado en el que la carga se transfiere del H al Cl. A su vez, la transferencia de carga depende del solapamiento de las densidades electrónicas de los dos átomos y es, por tanto, sensible a la distancia internuclear. Conforme la molécula vibra, su momento dipolar cambia debido a esos efectos, generándose un momento dipolar dinámico. Debido a que la amplitud vibracional es una pequeña fracción de la distancia de enlace, el momento dipolar dinámico es generalmente pequeño comparado con el momento dipolar permanente.

Como veremos en la sección siguiente, el momento dipolar dinámico más que el permanente es el que determina si una molécula absorbe energía en la parte infrarroja del espectro. En contraste, es el momento dipolar permanente el que determina si una molécula sufrirá transiciones rotacionales absorbiendo energía en la parte de microondas del espectro. Las moléculas diatómicas homonucleares no tienen ni momento dipolar permanente ni dinámico y no pueden tomar energía de la forma descrita aquí. Sin embargo, la espectroscopía vibracional de esas moléculas se puede obtener a través del efecto Raman, como se discute en la Sección 19.8.

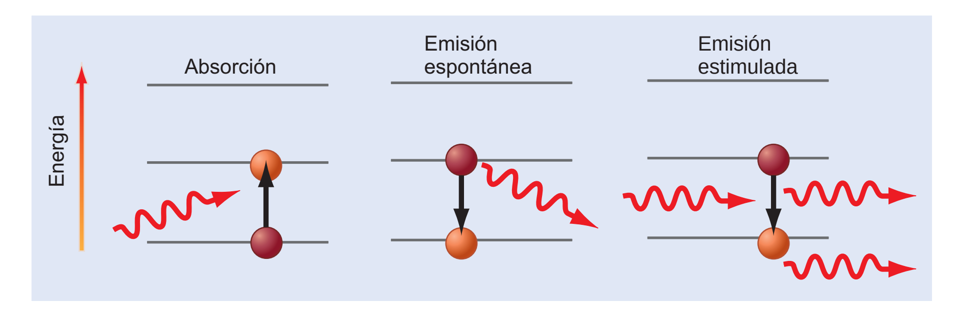


FIGURA 19.4
Los tres procesos básicos mediante los que tienen lugar las transiciones asistidas por fotones. Los círculos naranja y rojo indican niveles vacíos y ocupados, respectivamente.

19.2 Absorción, emisión espontánea y emisión estimulada

Pasamos ahora de la descripción clásica a la mecanocuántica que implica a los niveles discretos de energía. Los procesos básicos que tienen lugar en las transiciones asistidas por fotones son la **absorción**, la **emisión espontánea** y la **emisión estimulada**. Por simplicidad, sólo consideramos transiciones en un sistema de dos niveles, como se muestra en la Figura 19.4.

En absorción, el fotón incidente induce una transición a niveles elevados y en emisión, se emite un fotón cuando el estado excitado se relaja a uno de energía inferior. La absorción y la emisión estimulada son iniciados por un fotón que incide sobre la molécula de interés. Como da a entender el nombre, la emisión espontánea es un suceso aleatorio y su velocidad está relacionada con el tiempo de vida media del estado excitado. Esos tres procesos no son independientes en un sistema en equilibrio, como podemos ver considerando la Figura 19.5. En el equilibrio, la velocidad de transición global desde el nivel 1 al 2 debe ser la misma que la de 2 a 1. Esto significa que

$$B_{12}\rho(\nu)N_1 = B_{21}\rho(\nu)N_2 + A_{21}N_2 \tag{19.2}$$

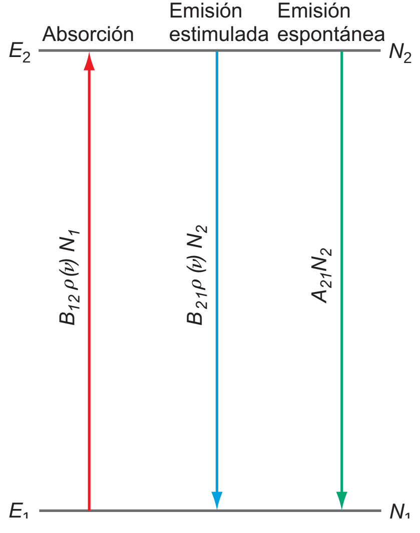


FIGURA 19.5
La velocidad a la que tienen lugar las transiciones entre dos niveles. En cada caso es proporcional al producto de los coeficientes apropiados de velocidad A_{21}, B_{12} o B_{21} para los procesos y a la población del estado en el que se originan, N_1 o N_2. Para la absorción y la emisión estimulada, la velocidad es, además, proporcional a la densidad de radiación, $\rho(\nu)$.

Mientras que la emisión espontánea es independiente de la densidad de radiación a una frecuencia dada, $\rho(\nu)$, las velocidades de absorción y emisión estimulada son directamente proporcionales a $\rho(\nu)$. Las constantes de proporcionalidad para los tres procesos son A_{21}, B_{12} y B_{21}, respectivamente. Cada una de esas velocidades es directamente proporcional al número de moléculas (N_1 o N_2) en el estado desde el que se origina la transición. Esto significa que salvo que el estado más bajo esté poblado, no se observará señal en el experimento de absorción. Análogamente, salvo que esté poblado el estado superior, no se observará señal en un experimento de emisión.

La función apropiada para $\rho(\nu)$, en la ecuación de equilibrio, Ecuación (19.2), es la función densidad espectral del cuerpo negro dada en la Ecuación (12.7), ya que esta es la distribución de frecuencias en equilibrio para una temperatura dada. Siguiendo este razonamiento, Einstein concluyó que

$$B_{12} = B_{21} \quad \text{y} \quad \frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{16\pi^2\hbar\nu^3}{c^3} \tag{19.3}$$

Este resultado se deduce en el Problema ejemplo 19.1.

PROBLEMA EJEMPLO 19.1

Deduzca las ecuaciones $B_{12} = B_{21}$ y $A_{21}/B_{21} = 16\pi^2\hbar\nu^3/c^3$ usando estos dos elementos de información: (1) la velocidad global de transición entre los niveles 1 y 2 (*véase* Figura 19.5) es cero en el equilibrio, y (2) el cociente de N_2 a N_1 viene dado por la distribución de Boltzmann.

Solución

La velocidad de transición desde el nivel 1 al nivel 2 es igual y opuesta a la transición desde el nivel 2 al nivel 1. Tenemos entocnes que $B_{12}\rho(\nu)N_1 = B_{21}\rho(\nu)N_2 + A_{21}N_2$. La función de distribución de Boltzmann establece que

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1}e^{-h\nu/kT}$$

En este caso, $g_2 = g_1$. Estas dos ecuaciones se resuelven para $\rho(\nu)$, dando $\rho(\nu) = A_{21}/(B_{12}e^{h\nu/kT} - B_{21})$. Como desmostró Planck, $\rho(\nu)$ tiene la forma mostrada en la Ecuación (12.7) de forma que

$$\rho(\nu) = \frac{A_{21}}{B_{12}e^{h\nu/kT} - B_{21}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

Para que estas dos expresiones sean igual, $B_{12} = B_{21}$ y $A_{21}/B_{21} = 8\pi h\nu^3/c^3 = 16\pi^2 h\nu^3/c^3$.

La emisión espontánea y estimulada difieren en un aspecto importante. La emisión espontánea es un proceso completamente al azar, y los fotones emitidos son incoherentes, lo que quiere decir que sus fases y su dirección de propagación son aleatorias. En la emisión estimulada, la fase y la dirección de propagación son las mismas que las del fotón incidente. Esto se denomina emisión de fotones coherentes. Una bombilla es una **fuente de fotones incoherentes**. La relación de fase entre los fotones individuales es aleatoria y como la dirección de propagación de los fotones es también aleatoria, la intensidad de la fuente disminuye con el cuadrado de la distancia. Un láser es una **fuente coherente** de radiación. Todos los fotones están en fase y como tienen la misma dirección de propagación, la divergencia del haz es muy pequeña. Esto explica por qué un haz láser que se refleja en la Luna todavía tiene una intensidad medible cuando retorna a la Tierra. Hablaremos más sobre los láseres cuando discutamos la espectroscopía atómica en el Capítulo 22.

19.3 Una introducción a la espectroscopía vibracional

Tenemos ahora un marco en el que podemos discutir la espectroscopía como una herramienta química. Dos hechos han posibilitado que la espectroscopía vibracional alcance la importancia que tiene como herramienta en Química. El primero es que la frecuencia vibracional depende fundamentalmente de la identidad de los dos átomos que vibran en los extremos del enlace y en mucho menor grado de la presencia de átomos alejados del enlace. Esta propiedad genera frecuencias características para los átomos unidos por un enlace conocidas como frecuencias de grupo. Discutimos las frecuencias de grupo más adelante en la Sección 19.5. El segundo hecho es que un modo vibracional particular de una molécula tiene sólo una frecuencia característica de intensidad apreciable. Discutimos este hecho a continuación.

En cualquier espectroscopía, las transiciones ocurren desde un nivel de energía a otro. Como discutimos en la Sección 19.2, el nivel de energía desde el que se origina la transición, debe estar ocupado, con objeto de q ue se genere la señal espectral. ¿Cuál de la serie infinita de niveles vibracionales tiene una probabilidad apreciable de estar ocupado? La Tabla 19.2 muestra el número de moléculas diatómicas en el estado vibracional primero excitado (N_1) con respecto a las del estado fundamental (N_0) a 300 y 1000 K. El cálculo se ha llevado a cabo usando la distribución de Boltzmann. Podemos ver que casi todas las moléculas de una muestra macroscópica están en su estado vibracional fundamental a temperatura ambiente porque $N_1/N_0 << 1$. Incluso a 1000 K, N_1/N_0 es muy pequeño excepto para el Br_2. Esto significa que para estas moléculas, la absorción de luz a la frecuencia característica ocurrirá predominantemente en las moléculas que están en el estado $n = 0$. ¿Qué estados finales son posibles? Como vamos a demostrar en la si-

TABLA 19.2
Poblaciones de los estados vibracionales para moléculas diatómicas seleccionadas

Molécula	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	ν (s^{-1})	N_1/N_0 para 300 K	N_1/N_0 para 1000 K
H-H	4400	1.32×10^{14}	6.88×10^{-10}	1.78×10^{-3}
H-F	4138	1.24×10^{14}	2.42×10^{-9}	2.60×10^{-3}
H-Br	2649	7.94×10^{13}	3.05×10^{-6}	2.21×10^{-2}
N-N	2358	7.07×10^{13}	1.23×10^{-5}	3.36×10^{-2}
C-O	2170	6.51×10^{13}	3.03×10^{-5}	4.41×10^{-2}
Br-Br	323	9.68×10^{12}	0.213	0.628

guiente sección, para la absorción por un oscilador mecanocuántico, $\Delta n = n_{final} - n_{inicial} = +1$. Ya que sólo el estado $n = 0$ tiene una población apreciable, en la mayor parte de los casos en espectroscopía vibracional solamente se observa la transición $n = 0 \rightarrow n = 1$.

PROBLEMA EJEMPLO 19.2

Se observa una absorción fuerte de radiación infrarroja para $^1H^{35}Cl$ a 2991 cm^{-1}.

a. Calcule la constante de fuerza, k, para esta molécula.

b. ¿En qué factor cabe esperar que se desplace esta frecuencia si se sustituye el deuterio por hidrógeno en esta molécula? La constante de fuerza no se altera en esta sustitución.

Solución

a. Primero escribimos $\Delta E = h\nu = hc/\lambda = \hbar\sqrt{k/\mu}$. Despejando k, obtenemos

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{y}$$

$$k = 4\pi^2\left(\frac{c}{\lambda}\right)^2 \mu$$

$$= 4\pi^2(2.998\times10^8 \text{ m s}^{-1})^2\left(\frac{2991}{\text{cm}}\frac{100 \text{ cm}}{1 \text{ m}}\right)^2 \frac{(1.008)(34.969) \text{ uma}}{35.977}$$

$$\times\left(\frac{1.661\times10^{-27} \text{ kg}}{1 \text{ uma}}\right)$$

$$= 516.3 \text{ N m}^{-1}$$

b. $$\frac{\nu_{DCl}}{\nu_{HCl}} = \sqrt{\frac{\mu_{HCl}}{\mu_{DCl}}} = \sqrt{\frac{m_H m_{Cl}}{m_D m_{Cl}}\frac{(m_D + m_{Cl})}{(m_H + m_{Cl})}} = \sqrt{\left(\frac{1.0078}{2.0140}\right)\left(\frac{36.983}{35.977}\right)} = 0.717$$

La frecuencia vibracional para DCl es menor en una cantidad sustancial. ¿Sería mayor el desplazamiento si ^{37}Cl se sustituyese por ^{35}Cl? El hecho de que las frecuencias vibracionales se desplacen fuertemente por la sustitución isotópica de deuterio por hidrógeno hace de la espectroscopía infrarroja una herramienta válida para determinar la presencia de átomos de hidrógeno en las moléculas.



19.2 El potencial de Morse

Nótese que la sensibilidad disponible en la moderna instrumentación de la espectroscopía vibracional hace posible ver, en los casos favorables, las transiciones vibracionales que se originan en el estado $n = 0$ para las que $\Delta n = +2, +3, \ldots$. Esas transiciones de **sobretono** son mucho más débiles que la absorción $\Delta n = +1$, pero son

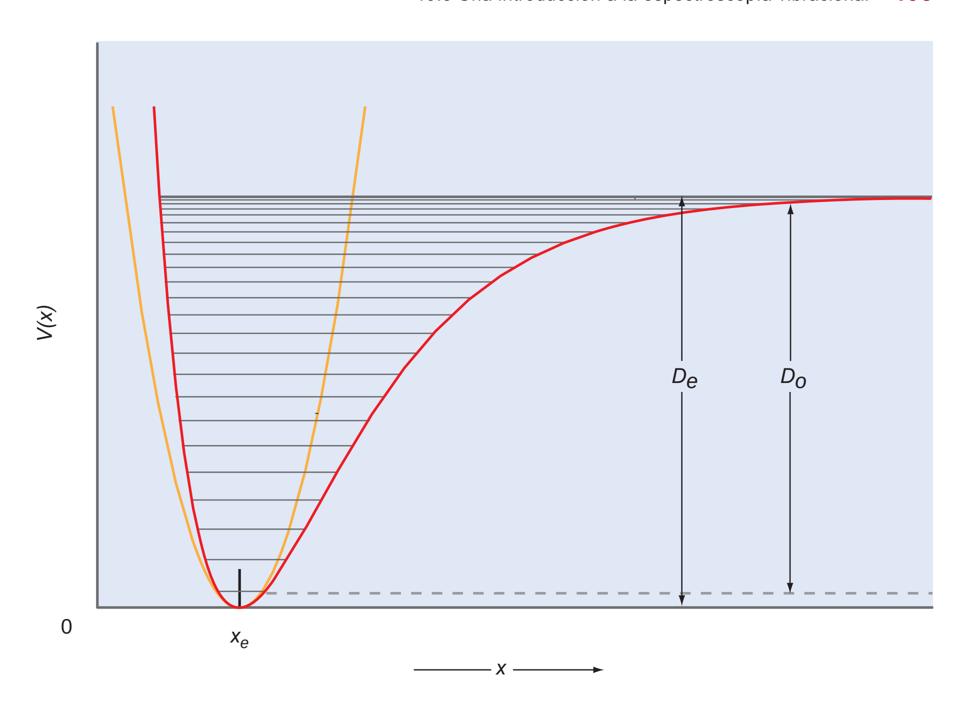


FIGURA 19.6
Potencial de Morse, $V(x)$ (curva roja), en función de la longitud de enlace, x, para HCl, usando los parámetros del Problema Ejemplo 19.3. El cero de energía se elige en el fondo del potencial. La curva amarilla muestra un potencial armónico, que es una buena aproximación al potencial de Morse en las cercanías del fondo del pozo. Las líneas horizontales indican los niveles de energía permitidos en el potencial de Morse. D_e y D_0 representan las energías de enlace definidas con respecto al fondo del potencial y al estado más bajo, respectivamente, y x_e es la longitud de enlace de equilibrio.

posibles porque la regla de selección $\Delta n = +1$ no se cumple rigurosamente para un potencial anharmónico, como discutiremos más tarde. Este tópico más avanzado se explora en el Problema P19.21 al final del capítulo.

Las transiciones de sobretono son útiles porque nos permiten determinar el grado en el que difieren los potenciales moleculares reales del **potencial armónico** simple, $V(x) = (1/2)\,kx^2$. En buena aproximación, se puede describir de forma analítica un potencial anarmónico realista, mediante el **potencial de Morse**:

$$V(R) = D_e[1 - e^{-\alpha(R-R_e)}]^2 \tag{19.4}$$

en el que D_e es la energía de disociación desde el fondo del potencial y $\alpha = \sqrt{k/2D_e}$. La constante de fuerza, k, para el potencial de Morse se define por $k = (d^2V/dx^2)_{x=x_e}$ y $\nu = \sqrt{k/\mu}$. Nótese que la definición de k es también válida para el potencial armónico. La **energía de enlace** D_0 se define con respecto al nivel permitido más bajo, en lugar del fondo del potencial, como se muestra en la Figura 19.6.

Los niveles de energía para este potencial vienen dados por

$$E_n = h\nu\left(n + \frac{1}{2}\right) - \frac{(h\nu)^2}{4D_e}\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \tag{19.5}$$

El segundo término da la corrección anarmónica de los niveles de energía. La medida de las frecuencias de las vibraciones de sobretono permite determinar el parámetro D_e del potencial de Morse para una molécula específica. Esto proporciona un método útil para determinar los detalles del potencial de interacción de una molécula.

PROBLEMA EJEMPLO 19.3

El potencial de Morse se puede usar para modelar la disociación, como se ilustra en este ejemplo. La molécula de $^1H^{35}Cl$ se puede decsribir por un potencial de Morse con $D_e = 7.41 \times 10^{-19}$ J. La constante de fuerza k para esta molécula es 516.3 N m^{-1} y $\nu = 8.97 \times 10^{13}$ s^{-1}. Calcule el número de estados vibracionales permitidos en este potencial y la energía de enlace para la molécula de $^1H^{35}Cl$.

Solución

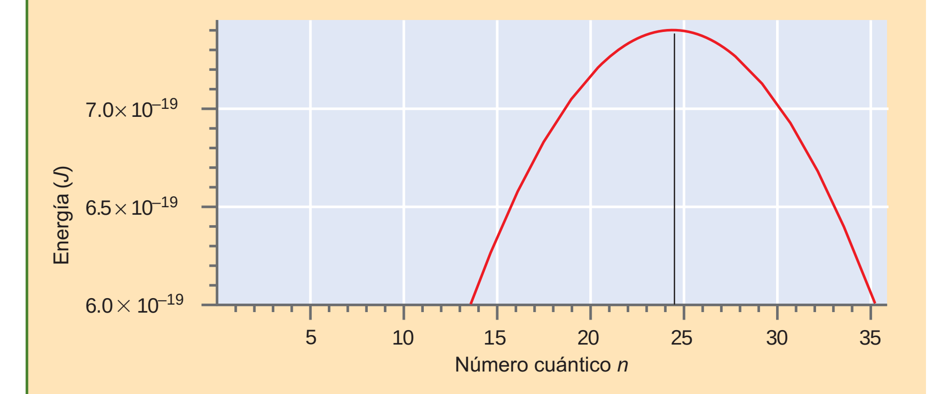
Resolvemos la ecuación

$$D_e = h\nu\left(n+\frac{1}{2}\right)-\frac{(h\nu)^2}{4D_e}\left(n+\frac{1}{2}\right)^2$$

para obtener el valor de n más elevado, consistente con el potencial. Usando los parámetros dados anteriormente, obtenemos la siguiente ecuación para n:

$$-1.19\times10^{-21}\,n^2+5.83\times10^{-20}\,n+2.94\times10^{-20}=7.41\times10^{-19}$$

Las dos soluciones de esta ecuación cuadrática dan $n = 24.4$, de forma que concluimos que el potencial tiene 24 niveles permitidos. Si se representa el segundo miembro de la ecuación frente a n, obtenemos los resultados que se muestran en la figura. Nótese que E_n decrece para $n > 25$. Esto es matemáticamente correcto, pero no tiene significado físico porque para $n > 24$, la molécula tiene un espectro de energía continuo y la Ecuación (19.5) ya no es válida.



La energía de enlace, D_0, no es D_e, sino $D_e - E_0$ donde

$$E_0 = \frac{h\nu}{2}-\frac{(h\nu)^2}{16D_e}$$

según la Ecuación (19.5), ya que la molécula tiene energía vibracional en el punto cero. Usando los parámetros dados anteriormente, la energía de enlace es 7.11×10^{-19} J. En la Figura 19.6 se muestran los potenciales de Morse y armónico así como los niveles de energía permitidos para esta molécula.

Los parámetros dependientes del sistema material que determinan las frecuencias observadas en la espectroscopía vibracional para moléculas diatóm icas son la constante de fuerza, k, y la masa reducida, μ. Los parámetros correspondientes para la espectroscopía rotacional (*véase* la Sección 19.6) son la constante rotacional, B y la longitud de enlace, r. Esos parámetros, junto con la profundidad del pozo D_e, se dan en la Tabla 19.3 para moléculas seleccionadas. Las cantidades B y $\tilde{\nu}$ se expresan en centímetros inversos.

19.4 El origen de las reglas de selección

Cada espectroscopía tiene unas reglas de selección que gobiernan las transiciones que pueden ocurrir entre los estados propios de un sistema. Esto supone una gran simplificación en la interpretación del espectro, porque ocurren muchas menos transiciones de las que cabría esperar si no hubieran reglas de selección. ¿Cómo se deducen estas reglas de selección? Podemos usar el modelo general para las transiciones entre estados, discutido anteriormente, para deducir las reglas de selección para la espectroscopía vibracional basada en el oscilador armónico mecanocuántico.

TABLA 19.3

Valores de las constantes moleculares para moléculas diatómicas seleccionadas

	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	ν (s^{-1})	r (pm)	k (N m^{-1})	B (cm^{-1})	D_0 (kJ mol^{-1})	D_0 (J molécula^{-1})
H_2	4401	1.32×10^{14}	74.14	575	60.853	432	7.17×10^{-19}
D_2	3115	9.33×10^{13}	74.15	577	30.444	439	7.29×10^{-19}
$^1H^{81}Br$	2649	7.94×10^{13}	141.4	412	8.4649	366	6.08×10^{-19}
$^1H^{35}Cl$	2991	8.97×10^{13}	127.5	516	10.5934	432	7.17×10^{-19}
$^1H^{19}F$	4138	1.24×10^{14}	91.68	966	20.9557	570	9.46×10^{-19}
$^1H^{127}I$	2309	6.92×10^{13}	160.92	314	6.4264	298	4.95×10^{-19}
$^{35}Cl_2$	559.7	1.68×10^{13}	198.8	323	0.244	243	4.03×10^{-19}
$^{79}Br_2$	325.32	9.75×10^{12}	228.1	246	0.082107	193	3.2×10^{-19}
$^{19}F_2$	916.64	2.75×10^{13}	141.2	470	0.89019	159	2.64×10^{-19}
$^{127}I_2$	214.5	6.43×10^{12}	266.6	172	0.03737	151	2.51×10^{-19}
$^{14}N_2$	2358.6	7.07×10^{13}	109.8	2295	1.99824	945	1.57×10^{-18}
$^{16}O_2$	1580	4.74×10^{13}	120.8	1177	1.44563	498	8.27×10^{-19}
$^{12}C^{16}O$	2170	2.56×10^{13}	112.8	1902	1.9313	1080	1.79×10^{-18}

Como discutiremos más tarde en la Sección Suplemento 19.9, la probabilidad de transición del estado n al estado m sólo es no nula si el **momento dipolar de transición**, μ_x^{mn}, satisface la siguiente condición:

$$\mu_x^{mn} = \int \psi_m^*(x)\, \mu_x(x)\, \psi_n(x)\, d\tau \neq 0 \tag{19.6}$$

En esta ecuación, x es la variable espacial y μ_x es el momento dipolar según la dirección del campo eléctrico, que tomamos según el eje x.

En la discusión siguiente, mostramos cómo se deducen las reglas de selección para la excitación vibracional usando la Ecuación (19.6). Como hemos visto en la Sección 19.1, el momento dipolar μ_x cambiará ligeramente conforme la molécula vibre. Como la amplitud de vibración x es una función oscilatoria de t, la molécula tendrá un momento dipolar dinámico dependiente del tiempo. Tenemos esto en cuenta desarrollando μ_x en serie de Taylor en torno a la longitud de enlace de equilibrio. Como x es la amplitud de la vibración, la longitud de enlace de equilibrio corresponde a $x = 0$:

$$\mu_x(x(t)) = \mu_{0x} + x(t)\left(\frac{d\mu_x}{dx}\right)_{x=0} + \ldots \tag{19.7}$$

donde los valores de μ_{x0} y $(d\mu_x/dx)_{x=0}$ dependen de la molécula en consideración. Nótese que como $x = x(t)$, $\mu_x(x(t))$ es una función del tiempo. El primer término de la Ecuación (19.7) es el momento dipolar permanente, y el segundo término es el momento dipolar dinámico. Como vimos anteriormente, en experimentos de absorción, es razonable suponer que solamente el estado $n = 0$ está poblado. Usando la Ecuación (18.5), que da expresiones explícitas para las funcions propias m:

$$\mu_x^{m0} = A_m A_0\, \mu_{0x} \int_{-\infty}^{\infty} H_m(\alpha^{1/2}x)\, H_0(\alpha^{1/2}x) e^{-\alpha x^2} dx \tag{19.8}$$
$$+ A_m A_0 \left[\left(\frac{d\mu_x}{d\,x}\right)_{x=0}\right] \int_{-\infty}^{\infty} H_m(\alpha^{1/2}x)\, x\, H_0(\alpha^{1/2}x) e^{-\alpha x^2} dx$$

La primera integral es cero porque las funciones propias diferentes son ortogonales. Para resolver la segunda integral, necesitamos la forma funcional específica de $H_m(\alpha^{1/2}x)$. Sin em-

bargo, como la integración se extiende al intervalo simétrico $-\infty < x < \infty$, esta integral es cero si el integrando es una función impar de x. Como muestra la Ecuación (18.5), los polinomios de Hermite $H_m(\alpha^{1/2}x)$ son funciones impares de x si m es impar y funciones pares de x si m es par. El término $x\, H_0(\alpha^{1/2}x)e^{-\alpha x^2}$ en el integrando es una función impar de x y, por tanto, μ_x^{m0} es cero si $H_m(\alpha^{1/2}x)$ es par. Esto simplifica el problema porque solamente las transiciones del tipo

$$n = 0 \rightarrow m = 2b+1, \text{ con } b = 0,1,2,... \qquad (19.9)$$

pueden tener valores no nulos de μ_x^{m0}.

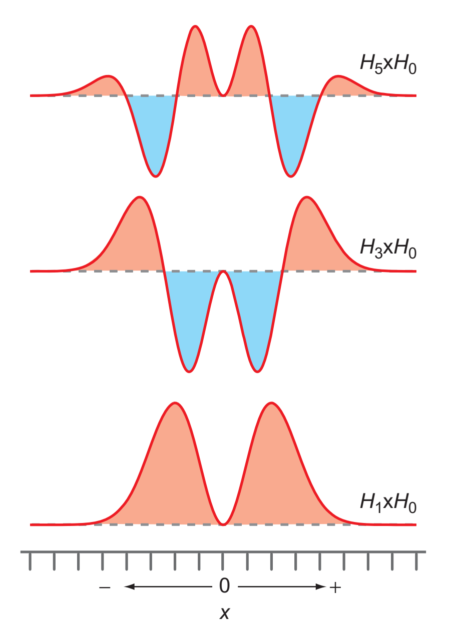


FIGURA 19.7
El integrando $H_m(\alpha^{1/2}x)x\, H_0(\alpha^{1/2}x)e^{-\alpha x^2}$ se representa en función de x para las transiciones $n = 0 \rightarrow m = 1$, $n = 0 \rightarrow m = 3$, y $n = 0 \rightarrow m = 5$. La línea de trazos muestra el nivel cero en cada gráfica.

¿Dan lugar todas las transiciones indicadas en la Ecuación (19.9) a valores no nulos de μ_x^{m0}? Para responder a esta cuestión, se representa el integrando $H_m(\alpha^{1/2}x)x\, H_0(\alpha^{1/2}x)e^{-\alpha x}$ frente a x para las transiciones $n = 0 \rightarrow m = 1$, $n = 0 \rightarrow m = 3$ y $n = 0 \rightarrow m = 5$ en la Figura 19.7. Mientras que el integrando es positivo en todas partes para la transición $n = 0 \rightarrow n = 1$, las áreas por encima de la línea de trazos se cancelan exactamente con las de debajo de la línea para las transiciones $n = 0 \rightarrow m = 3$ y $n = 0 \rightarrow m = 5$, mostrando que el valor es $\mu_x^{mn} = 0$. Por tanto, $\mu_x^{m0} \neq 0$ sólo para la primera de las tres transiciones en consideración. Puede demostrarse de forma más general, que en la aproximación dipolar, la regla de selección para la absorción es $\Delta n = +1$, y para la emisión es $\Delta n = -1$. Hemos deducido esta regla de selección para el caso particular de la espectroscopía vibracional y las reglas de selección son diferentes para las diferentes espectroscopías. Sin embargo, para cualquier espectroscopía en la aproximación dipolar, las reglas de selección se calculan usando la Ecuación (19.6) y las funciones propias apropiadas de la energía total.

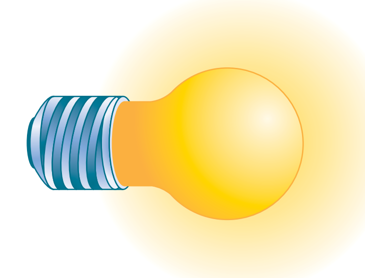
Nótese que como hemos obtenido que la primera integral de la Ecuación (19.8) vale cero, la ausencia o presencia de momento dipolar permanente μ_{0x} no es relevante para la absorción de la radiación infrarroja. Para que ocurra la excitación vibracional, el momento dipolar dinámico debe cumplir la condición $d\mu_x/dx \neq 0$. Debido a esta condición, las moléculas diatómicas homonucleares no absorben luz en el infrarrojo. Esto tiene importantes consecuencias para nuestro medio ambiente. La temperatura de la Tierra la determina fundamentalmente un balance entre la radiación visible y ultravioleta (UV) absorbida del sol y la radiación infrarroja emitida por el planeta. Las moléculas de N_2, O_2 e H_2, que tienen un momento dipolar permanente y de transición cero, junto con los gases nobles forman un 99.93% de la atmósfera. Esos gases no absorben la radiación infrarroja emitida por la Tierra. Por tanto, casi toda la radiación infrarroja emitida pasa a través de la atmósfera y escapa al espacio. Por el contrario los gases de efecto invernadero, tales como CO_2, NO_x, y los hidrocarburos, absorben la radiación infrarroja emitida por la Tierra y vuelven a irradiar hacia ella. Esta absorción aumenta la temperatura de la Tierra y da lugar al calentamiento global. Sin embargo, como veremos en el Problema P19.13 del final del capítulo, no todos los modos de vibración del CO_2 son activos en el infrarrojo.

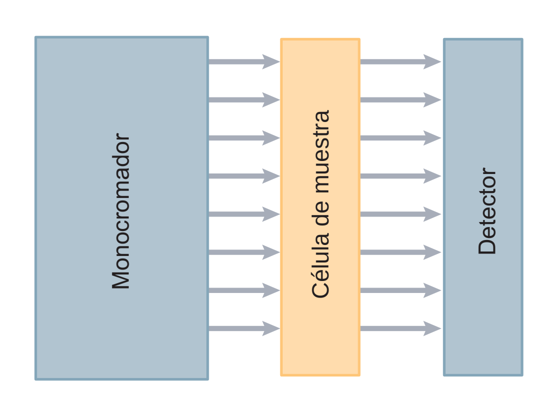
19.5 Espectroscopía de absorción infrarroja

El resultado más básico de la Mecánica Cuántica es que los átomos y las moléculas poseen un espectro discreto de energía y que la energía sólo puede ser absorbida o emitida en cantidades que corresponden a la diferencia entre dos niveles de energía. Debido a que el espectro de energía para cada especie química es único, las transiciones permitidas entre esos niveles proporcionan una "huella digital" de esas especies. La utilización de esta huella digital para identificar y cuantificar las especies es la misión primaria de todas las espectroscopías químicas. Para una molécula conocida, el espectro vibracional se puede también usar para determinar la simetría de la molécula y las constantes de fuerza asociadas con las vibraciones características.

En las espectroscopías de absorción en general, la radiación electromagnética a partir de una fuente de la apropiada longitud de onda, incide sobre una muestra que está confinada en una célula. Las especies químicas en la muestra sufren transiciones están permitidas por las correspondientes reglas de selección entre estados de rotación, vibración o electrónicos. La luz incidente de intensidad $I_0(\lambda)$ se atenúa al recorrer una distancia dl a través de la muestra, como describe la forma diferencial de la **ley de Beer-Lambert** en la que M es la concentración del absorbente e $I(\lambda)$ es la

FIGURA 19.8
En un experimento de absorción, se determina la dependencia de la absorción de la muestra con la longitud de onda. Se usa un monocromador para filtrar una longitud de onda particular de la fuente de luz de banda ancha.





intensidad de la luz transmititda que abandona la célula. Comúnmente se usan unidades de moles por litro para M en las disoluciones líquidas y se usa la presión parcial para mezclas de gases:

$$dI(\lambda) = -\varepsilon(\lambda)M\, I(\lambda)dl \tag{19.10}$$

Esta ecuación se puede integrar para dar

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = e^{-\varepsilon(\lambda)M\,l} \tag{19.11}$$

La información del espectro de energía discreto de las especies químicas presentes en la célula está contenida en la dependencia con la longitud de onda del **coeficiente de absorción molar**, $\varepsilon(\lambda)$. Es evidente que la fuerza de la absorción es proporcional a $I(\lambda)/I_0(\lambda)$, que crece con $\varepsilon(\lambda)$, M, y la longitud del camino l. Debido a que $\varepsilon(\lambda)$ es una función de la longitud de onda, los experimentos de espectroscopía de absorción constan típicamente de los elementos mostrados en la Figura 19.8. En la forma más básica de esta espectroscopía, se usa un **monocromador** para separar la radiación de banda ancha de la fuente, en sus longitudes de onda constituyentes. Después de pasar a través de la muestra, la luz transmitida impacta en el detector. Con este montaje, sólo se puede medir una longitud de onda cada vez; por tanto, este experimento consume tiempo innecesariamente en comparación con las técnicas de tranformada de Fourier, que se discuten en el Suplemento de la Sección 19.7

PROBLEMA EJEMPLO 19.4

El coeficiente de absorción molar $\varepsilon(\lambda)$ para el etano es 40 (cm bar)$^{-1}$ a una longitud de onda de 12 μm. Calcule $I(\lambda)/I_0(\lambda)$ en una célula de absorción de 10 cm de longitud si el etano está presente en un nivel de contaminación de 2.0 ppm en un bar de aire. ¿Qué longitud de célula se requiere para que $I(\lambda)/I_0(\lambda) = 0.90$?

Solución

Usando $\dfrac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = e^{-\varepsilon(\lambda)M\,l}$

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \exp\left\{-\left[(40\ \text{cm bar})^{-1}\,(2.0\times10^{-6}\ \text{bar})\ (1.0\ \ \text{cm})\ \right]\right\} = 0.9992 \approx 1.0$$

Vemos que con esta longitud de célula, es difícil detectar la absorción de luz.

Reagrupando la ecuación de Beer-Lambert, tenemos

$$l = -\frac{1}{M\varepsilon(\lambda)}\ln\left(\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}\right) = -\frac{1}{40(\text{cm bar})^{-1}\,(2.0\times10^{-6}\ \text{bar})}\ln 0.90 = 1.3\times10^{3}\,\text{cm}$$

Longitudes de recorrido de este orden son posibles en células de muestra en las que la luz sufre múltiples reflexiones en los espejos de fuera de la célula. Son posibles incluso longitudes de recorrido mucho mayores en espectroscopías de cavidad de anillo. En este método, la célula de absorción se monta entre dos espejos enfocados con una reflectividad mayor del 99.99%. Debido a que tienen lugar muchas reflexiones sin atenuación apreciable de la luz, la longitud efectiva de la célula es muy grande. La sensibilidad de detección usando esta técnica para moléculas como la de NO_2, es menor de 10 partes por billón.

¿Cómo depende $\varepsilon(\lambda)$ de la longitud de onda o de la frecuencia? Sabemos que para un oscilador armónico, $\nu = 1/2\pi\sqrt{k/\mu}$ de forma que las masas de los átomos y la constante de fuerza del enlace determina la frecuencia de resonancia. Ahora consideremos una molécula como

$$\mathrm{R{-}C({=}O){-}R'}$$

La frecuencia vibracional de los átomos de C y O en el grupo carbonilo está determinada por la constante de fuerza del enlace C=O. Esta constante de fuerza está a su vez principalmente determinada por el enlace químico entre esos dos átomos y en mucho menor grado por los grupos adyacentes R y R′. Por esta razón, el grupo carbonilo tiene una frecuencia característica a la que absorbe radiación infrarroja, que varía en un pequeño intervalo para las diferentes moléculas. Estas frecuencias de grupo son muy útiles para determinar la estructura de las moléculas y en la Tabla 19.4 se muestra una serie ilustrativa.

Hemos demostrado que una molécula diatómica tiene un único pico vibracional de intensidad apreciable, debido a que las frecuencias de los sobretonos tienen una intensidad baja. ¿Cuántos picos vibracionales se observan en las moléculas grandes en un experimento de absorción infrarroja? Una molécula que consta de n átomos tiene tres grados de libertad translacional, y dos o tres grados de libertad rotacional, dependiendo de que la molécula sea lineal o nolineal. Los $3n - 6$ (molécula no lineal) o $3n - 5$ (lineal) grados de libertad restantes dan lugar a los modos vibracionales. Por ejemplo, el benceno tiene 30 modos vibracionales. Sin embargo, alguno de estos modos tienen la misma frecuencia (son degenerados), de forma que el benceno sólo tiene 20 frecuencias vibracionales distintas.

Examinemos ahora algunos datos experimentales. Los espectros vibracionales para el CO y el CH_4 en fase gas se muestran en la Figura 19.9. Debido a que CO y CH_4 son moléculas lineal y no lineal, esperamos uno y nueve modos vibracionales, respectivamente. Sin embargo, el espectro del CH_4 muestra dos en lugar de nueve pico que podríamos asociar con transiciones vibracionaless. También vemos varios picos anchos inesperados en el espectro del CH_4. El único pico en el espectro del CO es mucho más ancho que el que esperaríamos para un pico vibracional, y tiene un mínimo profundo en la frecuencia central.

Esos espectros parecen diferentes de lo que cabe esperar por dos razones. El ensanchamiento en el pico de absorción del CO y en las anchas envolventes de los picos adicionales del CH_4 provienen de las transiciones entre diferentes estados de energía rotacional que ocurren si-

TABLA 19.4

Frecuencias de grupo seleccionadas

Grupo	Frequencia (cm^{-1})	Grupo	Frequencia (cm^{-1})
O–H tensión	3600	C=O tensión	1700
N–H tensión	3350	C=C tensión	1650
C–H tensión	2900	C–C tensión	1200
C–H flexión	1400	C–Cl tensión	700

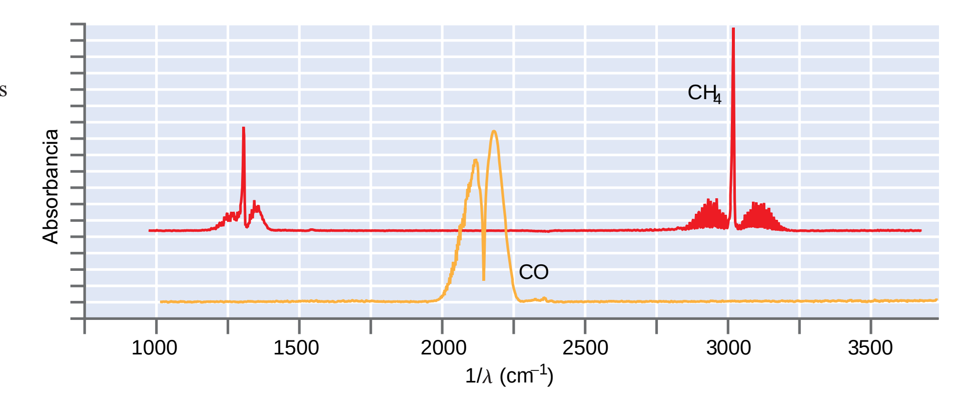


FIGURA 19.9
Espectro de absorción infrarroja de CO y CH_4 gaseoso. Las curvas están desplazadas verticalmente por claridad.

multáneamente con la transición entre los niveles de energía vibracionales $n = 0 \rightarrow n = 1$. En la Sección 19.6 discutiremos con algún detalle las transiciones entre los niveles de energía rotacional y analizaremos un espectro de absorción infrarroja de alta reslución para una molécula diatómica. Por ahora, simplemente hacemos notar que la absorción de la radiación infrarroja proviene de transiciones rotacionales y vibracionales en lugar de solamente vibracionales.

El segundo hecho inesperado en la Figura 19.9 es que en el espectro del CH_4 se observan dos y no nueve picos. ¿Por qué es así? Para discutir los modos vibracionales de las especies poliatómicas con más detalle, se necesita la información sobre la simetría molecular y la teoría de grupos del Capítulo 28. De momento, simplemente daremos los resultados. Aplicando la teoría de grupos a la molécula de CH_4, el pico de 1306-cm^{-1} se puede asociar con tres modos de flexión degenerados C-H, y el pico de 3020-cm^{-1} puede asociarse con tres modos de tensión degenerados de C-H. Esto todavía deja fuera tres modos vibracionales. Aplicando de nuevo la teoría de grupos a la molécula de CH_4, se obtiene que esos modos son simétricos y no satisfacen la condición $d\mu_x / dx \neq 0$. Por tanto, son inactivos en infrarrojo.

Sin embargo, todos los modos de CO y CH_4 son activos en espectroscopía Raman, que discutiremos en la Seción Supplemento 19.8. De los 30 modos vibracionales del benceno, se observan cuatro picos (correspondientes a 7 de los 30 modos) en la espectroscopía infrarroja, y siete picos (correspondientes a 12 de los 30 modos) en espectroscopía Raman. No se observa ninguna de las frecuencias en las dos espectroscopías, infrarroja y Raman. Once modos vibracionales no son activos ni en infrarrojo ni en Raman.

Pese a que la discusión en este punto podría hacernos creer que cada par de átomos ligados de una molécula vibran independientemente de los otros, esto no es así. Por ejemplo, podíamos pensar que la molécula lineal de CO_2 tiene una única frecuencia de tensión C=O, porque los dos enlaces C=O son equivalentes. Sin embargo, los experimentos muestran que esta molécula tiene dos frecuencias de tensión C=O distintas. ¿A qué se debe esto? Aunque los dos enlaces son equivalentes, el movimietno vibracional de esos enlaces no es independiente. Cuando un enlace C=O vibra, cambian las posiciones atómicas y de la distribución de los electrones en la molécula, de tal modo que influye en el otro enlace C=O. En otras palabras, podemos ver la molécula de CO_2 como formada por dos osciladores armónicos acoplados. En las coordenadas del centro de masas, cada una de las dos vibraciones C=O es una masa acoplada a una pared por un muelle con una constante de fuerza k_1 (*véase* la Sección 18.1). Modelamos el acoplamiento con el segundo muelle con una constante de fuerza k_2 que conecta los dos osciladores. En la Figura 19.10 se describe el modelo.

Este sistema acoplado tiene dos frecuencias vibracionales: los modos simétrico y antisimétrico. En el modo simétrico, la amplitud vibracional es igual tanto en magnitud como en signo para los osciladores individuales. En este caso, el átomo C no se mueve. Esto es equivalente al acoplamiento de muelles que tienen la misma longitud durante el periodo de vibración global. Por tanto, la frecuencia vibracional no se ve afectada por el acoplamiento y viene dada por

$$\nu_{simétrico} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k_1}{\mu}} \tag{19.12}$$

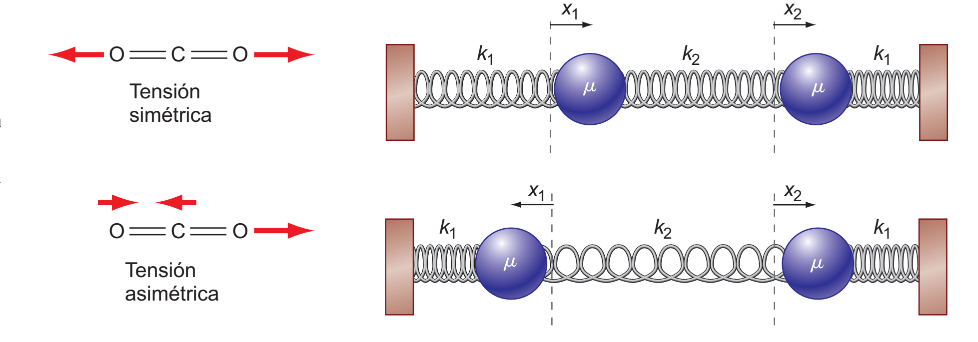


FIGURA 19.10
El modelo de osciladores acoplados de CO_2. Las líneas de trazos horizontales muestran las posiciones de equilibrio. El modo vibracional simétrico se muestra en la parte superior de la figura y el modo vibracional antisimétrico se muestra en la parte inferior de la figura.

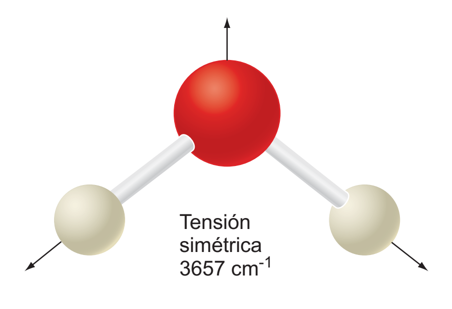
En el modo antisimétrico, el átomo C se mueve. Esto es equivalente a que los osciladores individuales tienen amplitudes vibracionales iguales pero de signo diferente. De esta forma, el muelle que representa el acoplamiento está doblemente extendido, una vez por cada uno de los osciladores. La fuerza resultante sobre cada masa es

$$F = -(k_1 + 2k_2)x \tag{19.13}$$

y la frecuencia resultante de este modo antisimétrico es

$$\nu_{antisimétrico} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{(k_1 + 2k_2)}{\mu}} \tag{19.14}$$

Vemos que el acoplamiento de los enlaces C=O da lugar a dos frecuencias diferentes de tensión y que el modo antisimétrico tiene la frecuencia más alta. Este efecto se ilustra en la Figura19.11, donde se muestran los modos de tensión simétrico y antisimétrico del H_2O.



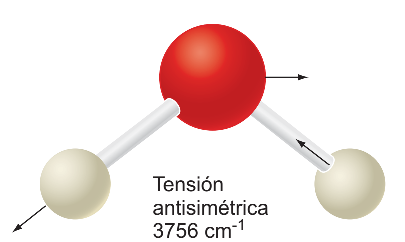


FIGURA 19.11
Se muestran los dos modos de tensión O–H para la molécula de H_2O. Nótese que ninguno de ellos corresponde a la tensión de un único enlace localizado O–H. Esto es debido a que, pese a ser equivalentes, los dos enlaces están acoplados en lugar de ser independientes



19.3 Modos normales para el H_2O

19.4 Modos normales para el CO_2

19.5 Modos normales para el NH_3

19.6 Modos normales para el Formaldehido

19.6 Espectroscopía rotacional

Como en el caso del oscilador armónico, una regla de selección gobierna la absorción de energía electromagnética de una molécula para cambiar su energía rotacional, a saber, $\Delta J = J_{final} - J_{inicial} = \pm 1$. Aunque no deducimos esta regla de selección, el Problema Ejemplo 19.5 muestra que es válida para un caso específico.

PROBLEMA EJEMPLO 19.5

Usando las siguientes funciones propias de la energía total pra el rotor rígido tridimensional, demostre que la transición $J = 0 \rightarrow J = 1$ está permitida, y que la transición $J = 0 \rightarrow J = 2$ está prohibida:

$$Y_0^0(\theta,\phi) = \frac{1}{(4\pi)^{1/2}}$$

$$Y_1^0(\theta,\phi) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$$

$$Y_2^0(\theta,\phi) = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$$

Se usa la notación $Y_J^{M_J}$ para las funciones precedentes.

Solución

Suponiendo que el campo electromagnético está ligado al eje z, $\mu_z = \mu\cos\theta$ y que el momento dipolar de transición toma la forma

$$\mu_z^{J0} = \mu \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} Y_J^0(\theta,\phi)(\cos\theta) Y_0^0(\theta,\phi)\,\mathrm{sen}\,\theta\, d\theta$$

Para la transición $J = 0 \rightarrow J = 1$,

$$\mu_z^{10} = \mu \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \cos^2\theta\,\mathrm{sen}\,\theta\, d\theta = \frac{\mu\sqrt{3}}{2}\left[-\frac{\cos^3\theta}{3}\right]_{\upsilon=0}^{\upsilon=\pi} = \frac{\mu\sqrt{3}}{3} \neq 0$$

Para la transición $J = 0 \rightarrow J = 1$,

$$\mu_z^{20} = \mu \frac{\sqrt{5}}{8\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \left(3\cos^2\theta - 1\right)\cos\theta\,\mathrm{sen}\,\theta\, d\theta = \mu \frac{\sqrt{5}}{8\pi}\left[-\frac{3\cos^4\theta}{4} + \frac{\cos^2\theta}{2}\right]_{\theta=0}^{\theta=\pi}$$

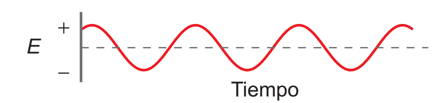
$$= \mu \frac{\sqrt{5}}{8\pi}\left[-\frac{1}{4} + \frac{1}{4}\right] = 0$$

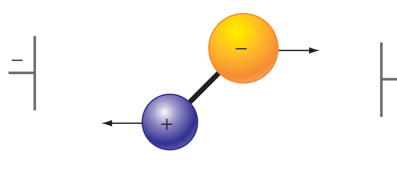
Los cálculos precedentes muestran que la transición $J = 0 \rightarrow J = 1$ está permitida y que la transición $J = 0 \rightarrow J = 2$ está prohibida. Se puede demostrar, también, que μ_z^{J0} es cero, salvo que $\Delta M_J = 0$.

De la discusión de la espectroscopía vibracional, hemos aprendido que una molécula debe tener momento dipolar dinámico no nulo para absorber radiación infrarroja. En contraste, una molécula debe tener un momento dipolar permanente para absorber energía en el rango de frecuencias de microondas en el que ocurren las transiciones rotacionales. Al igual que en la espectroscopía vibracional, la interacción dominante con el campo eléctrico tiene lugar a través del momento dipolar. Esto se muestra esquemáticamente en la Figura 19.12.

Nótese que hemos cambiado el símbolo del número cuántico del momento angular l por J. El número cuántico l se emplea habitualmente para el momento angular orbital (por ejemplo, el electrón orbitando alrededor del núcleo), y J se emplea habitualmente para la rotación de las moléculas. La dependencia de la energía rotacional con el número cuántico viene dada por

$$E = \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} J(J+1) = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r_0^2} J(J+1) = hcBJ(J+1) \tag{19.15}$$





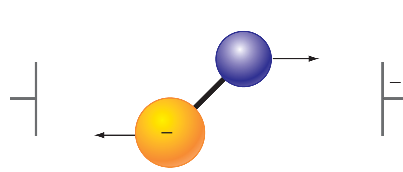


FIGURA 19.12
La interacción de un rotor rígido con un campo eléctrico. Imagine que se aplica entre las placas de un condensador un campo eléctrico que varía sinusoidalmente mostrado en la parte de arriba de la figura. Las flechas indican la dirección de la fuerza que actúa sobre cada una de las masas cargadas. Si las frecuencias del campo y la rotación son iguales, el rotor absorberá la energía del campo eléctrico.

En esta sección, las constantes específicas de una molécula están combinanadas en la denominada **constante rotacional** $B = h/8\pi^2 c\mu r_0^2$. El factor c se incluye en B de forma que tenga unidades de centímetros inversos en lugar de segundos inversos. En la Figura 19.13. se muestran los niveles de energía y las transiciones permitidas por la regla de selección $\Delta J = J_{final} - J_{inicial} = \pm 1$ así como un espectro rotacional simulado, se muestran

Podemos calcular las transiciones rotacionales correspondientes para $\Delta J = +1$ y $\Delta J = -1$, siendo J el número cuántico del estado inicial; $\Delta J = +1$ corresponde a la absorción y $\Delta J = -1$ corresponde a la emisión de un fotón:

$$\Delta E = E(J_{final}) - E(J_{inicial}) \text{ para } \Delta J = +1 \tag{19.16}$$

$$\Delta E_+ = \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2}(J+1)(J+2) - \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} J(J+1) = 2hcB(J+1)$$

y para $\Delta J = -1$

$$\Delta E_- = \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2}(J-1)J - \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} J(J+1) = -2hcBJ$$

FIGURA 19.13
Los niveles de energía de un rotor rígido se muestran a la izquierda y el espectro observado mediante la absorción de la radiación de microondas se muestra a la derecha. Las transiciones permitidas entre niveles se muestran con barras verticales.

Nótese que $|\Delta E_+| \neq |\Delta E_-|$ debido a que los niveles de energía no están igualmente espaciados. Vemos que cuanto mayor es el valor de J del nivel de energía original, más energético debe ser el fotón para promocionar la excitación al siguiente nivel de energía más elevado. Debido a que la energía rotacional no depende de m_J, cada nivel de energía está $2J+1$ veces degenerado.

PROBLEMA EJEMPLO 19.6

Debido a la muy elevada precisión de las medidas de frecuencia, se pueden determinar las longitudes de enlace con la correspondiente precisión elevada, como se ilustra en este ejemplo. A partir del espectro rotacional de microondas de $^1H^{35}Cl$, obtenemos que $B = 10.59342\ cm^{-1}$. Dado que las masas de ^1H y ^{35}Cl son 1.0078250 y 34.9688527 uma, respectivamente, determine la longitud de enlace de la molécula de $^1H^{35}Cl$.

Solución

$$B = \frac{h}{8\pi^2 \mu c r_0^2}$$

$$r_0 = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 \mu c B}}$$

$$= \sqrt{\frac{6.6260755 \times 10^{-34}\ \text{J s}}{8\pi^2 c \left(\frac{(1.0078250)\ (34.9688527)\,\text{amu}}{1.0078250 + 34.9688527}\right)(1.66054 \times 10^{-27}\ \text{kg amu}^{-1})(10.59342\ \text{cm}^{-1})}}$$

$$= 1.274553 \times 10^{-10}\ \text{m}$$

TABLA 19.5
Frecuencias necesarias para excitar varias transiciones rotacionales

$J \rightarrow J'$	Δ	$\Delta(\Delta\nu)$
$0 \rightarrow 1$	$2cB$	$2cB$
$1 \rightarrow 2$	$4cB$	$2cB$
$2 \rightarrow 3$	$6cB$	$2cB$
$3 \rightarrow 4$	$8cB$	$2cB$
$4 \rightarrow 5$	$10cB$	$2cB$

La estructura de un espectro rotacional se vuelve más clara cuando consideramos el espaciado de los niveles de energía con más detalle. La Tabla 19.5 muestra las frecuencias necesarias para excitar varias transiciones dem acuerdo con la regla de selección $\Delta J = J_{final} - J_{inicial} = +1$. Cada una de esas transiciones pueden dar lugar a absorción de la radiación electromagnética. Vemos que para los sucesivos valores iniciales de J, el ΔE asociada con la transición crece de tal forma que la diferencia entre esas $\Delta\nu$, que llamamos $\Delta(\Delta\nu)$, es constante. Esto significa que el espectro mostrará una serie de líneas igualmente espaciadas, separadas en frecuencia por $2cB$, como vemos en la Figura 19.13.

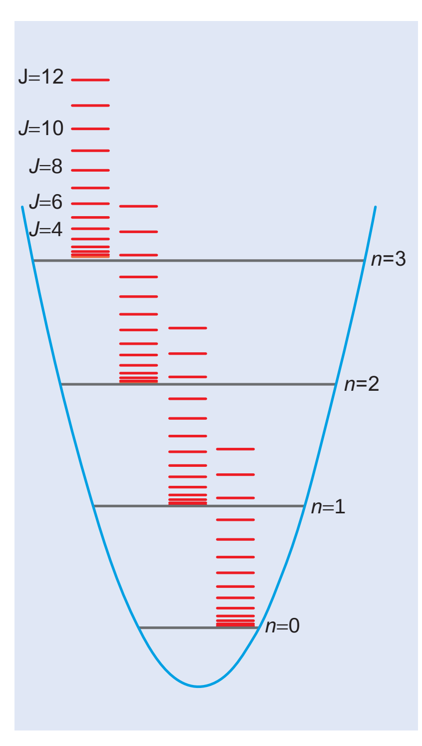


FIGURA 19.14
Representación esquemática de los niveles rotacionales y vibracionales. Cada nivel vibracional tiene una serie de niveles rotacionales asociados con él. Por tanto, las transiciones vibracionales implican, usualmente, transiciones rotacionales. Se muestran los niveles rotacionales en una escala de energía ampliada ya que están mucho más cercanamente espaciadas para las moléculas reales.

¿Cuántos picos de absorción se observarán? En la espectroscopía vibracional, esperamos sólo un pico intenso por las siguientes razones. El espaciado de los niveles de energía entre niveles adyacentes es el mismo para todos los valores del número cuántico en la aproximación armónica, de forma que dada la regla de selección $\Delta n = +1$, todas las transiciones tienen la misma frecuencia. Además, sólo los niveles de energía $n = 0$ tienen una población significativa, de forma que aun teniendo en cuenta la anarmonicidad no aparecerán picos adicionales provenientes de $n > 0$. Finalmente, pese a que las frecuencias de los sobretonos difieren de la frecuencia fundamental, esos picos tienen baja intensidad. La situación, sin embargo, es diferente para las transiciones rotacionales.

Debido a que los niveles de energía rotacionales no están igualmente espaciados en energía, las diferentes transiciones dan lugar a picos separados. Adicionalmente, $\Delta E_{rotación} << kT$ bajo la mayor parte de condiciones, de forma que estarán poblados numerosos niveles de energía rotacionales estarán poblados. Por tanto, en un espectro rotacional se observan, generalmente, muchos picos.

Hasta aquí, hemos considerado por separado rotación y vibración. En la región de microondas del espectro electromagnético, la energía del fotón es suficiente para excitar las transiciones rotacionales, pero no para excitar las transiciones vibracionales. Sin embargo, este no es el caso de la radiación infrarroja. Las moléculas diatómicas que absorben radiación infrarroja pueden provocar transiciones en las que cambos, n y J cambian de acuerdo con las reglas de selección $\Delta n = +1$ y $\Delta J = \pm 1$. Por tanto, un experimento de absorción infrarroja muestra ambas, transiciones vibracionales y rotacionales. ¿Qué apariencia tiene un espectro de rotación-vibración? Para responder a esta cuestión, consideremos las energías del fotón relativas, asociadas a la excitación rotacional y vibracional. Los niveles de energía para ambos grados de libertad se indican esquemáticamente en la Figura 19.14. El cociente del valor más pequeño de ΔE en una transición rotacional al de una transición vibracional es

$$\frac{\Delta E_{rot}}{\Delta E_{vib}} = \frac{\hbar^2 / \mu r_0^2}{\hbar\sqrt{k/\mu}} = \frac{\hbar}{r_0^2\sqrt{k\mu}} \tag{19.17}$$

Este cociente es específico de la molécula, pero podemos considerar dos extremos. Para el H_2 y el I_2, $\Delta E_{rot}/\Delta E_{vib}$ es 0.028 y 0.00034, respectivamente. En ambos casos, hay muchos niveles rotacionales entre niveles vibracionales adyacentes. Momentos de inercia grandes (masas atómicas grandes y/o enlaces largos) y constantes de fuerza grandes (enlaces fuertes) dan lugar a valores pequeños de $\Delta E_{rot}/\Delta E_{vib}$. Es la gran diferencia del momento de inercia la que hace que el cociente sea tan diferente para I_2 y H_2.

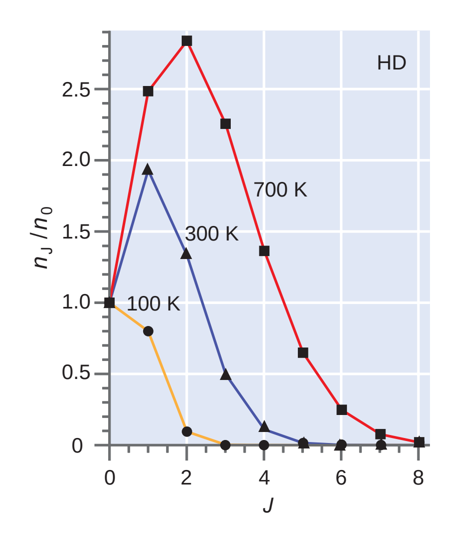


19.7 Espectroscopía rotacional de moléculas diatómicas

Sobre la base de esta discusión anterior, ¿qué veremos en un experimento de absorción infrarroja en el que tienen lugar a transiciones tanto rotacionales como vibracionales? Como discutimos en la Sección 19.3, la transición vibracional dominante es $n = 0 \rightarrow n = 1$. Todas las transiciones deben satisfacer ahora dos reglas de selección, $\Delta n = +1$ y $\Delta J = \pm 1$. Como hemos discutido antes, un espectro de vibración-rotacióna mostrará muchas transiciones rotacionales diferentes. ¿Qué podemos predecir sobre las intensidades relativas de los picos? Recordemos que la intensidad de una línea espectral en un experimento de absorción está determinada por el número de moléculas en el nivel de energía en el que se origina la transición. (Esta regla es válida en tanto que la población del estado superior es pequeña comparada con la población del estado inferior.) ¿Cuántas moléculas hay en los estados para un valor dado de J, relativo al número en el estado fundamental para el que $J = 0$? Esta razón se puede calcular usando la distribución de Boltzmann :

$$\frac{n_J}{n_0} = \frac{g_J}{g_0} e^{-(\varepsilon_J - \varepsilon_0)/kT} = (2J+1)e^{-\hbar^2 J(J+1)/2IkT} \tag{19.18}$$

El término delante de la exponencial da la degeneración del nivel de energía correspondiente a J. Generalmente domina n_J/n_0 para J pequeña y T suficientemente alta. Sin embargo, conforme aumenta J, el término exponencial hace que n_J/n_0 decrezca rápidamente con el aumento de J. Para moléculas con un gran momento de inercia, el término exponencial no domina hasta un J muy grande. Este comportamietо se ve para el CO en la Figura 19.15. Debido a que están ocupados muchos niveles, se observa un gran número de picos en un espectro rotacional. Para una



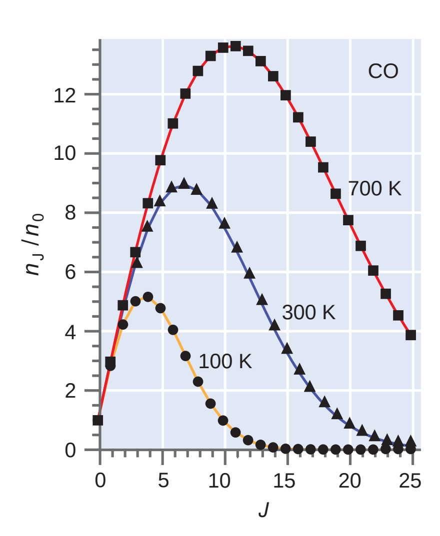
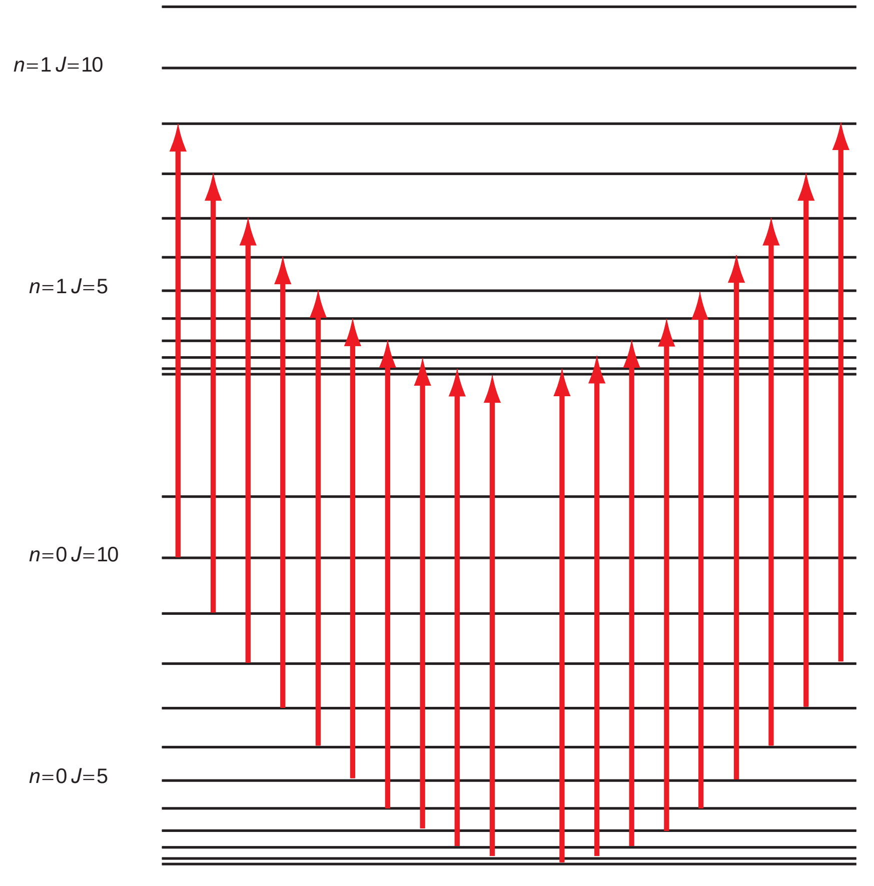


FIGURA 19.15
Se muestra el número de moléculas en niveles de energía correspondientes al número cuántico J relativo al número en el estado fundamental, en función de J para dos moléculas a tres diferentes temperaturas.

molécula con un momento de inercia pequeño, los niveles rotacionales pueden estar suficientemente apartados entre sí como para que estén poblados pocos estados rotacionales. Esto se muestra en la Figura 19.15 para el HD. A 100 K, sólo los estados $J = 0$, 1 y 2 tienen una población apreciable. El aumento la temperatura eleva este valor superior de J a aproximadamente 4 y 7 para 300 y 700 K, respectivamente. Los correspondientes valores de J para CO son 13, 23 y 33.

Por tanto conforme la razón n_J/n_0 crece con J, aumenta la intensidad de las líneas originadas a partir de los estados con esos valores de J. Más allá de los valores de J para los que n_J/n_0 aumenta, la intensidad de las líneas decrece.

En la Figura 19.16 se muestra un espectro de absorción de vibración-rotación simulado. Este espectro consta de dos partes casi simétricas. La parte de alta frecuencia del espectro corresponde a transiciones en las que $\Delta J = +1$ y se llama **rama *R***. La parte de baja frecuencia del espectro corresponde a transiciones en las que $\Delta J = -1$ y se llama **rama *P***. Nótese que el hueco del centro del espectro corresponde a $\Delta J = 0$,



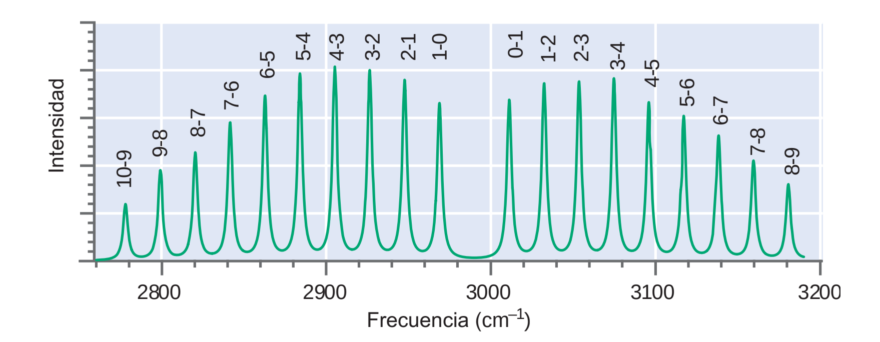


FIGURA 19.16
Espectro de absorción infrarroja simulado a 300 K y diagrama de energía para el HCl. Los dos índices encima de los picos se refieren a los valores de J inicial (primero) y final (segundo). La región del espectro con $\Delta J = +1$ (alta frecuencia) se llama la rama R, y la región del espectro con $\Delta J = -1$ (baja frecuencia) se denomina rama P. Los niveles de energía en la parte de arriba no se han dibujado a escala.

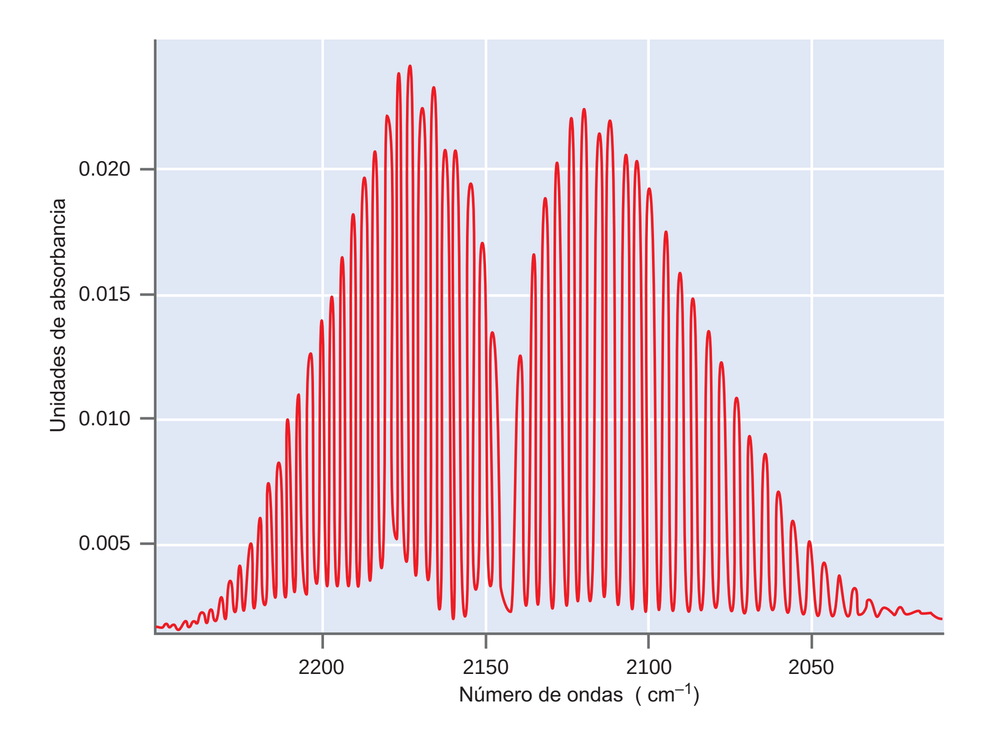


FIGURA 19.17
Espectro de alta resolución para el CO en el que se resuelven las ramas *P* y *R* en las transiciones rotacionales individuales.

que es una transición prohibida en la aproximación dipolar para una molécula lineal. Sin entrar en más detalles, nótese que la espectroscopía Raman (*véase* la Sección Suplemento 19.8) también aparecen transiciones rotacionales y vibracionales. Sin embargo, las reglas de selección son diferentes. Para el espectro Raman de rotación, la regla de selección es $\Delta J = 0, \pm 2$ y no $\Delta J = \pm 1$,como ocurre en el espectro de absorción infrarroja.



19.8 Espectroscopía de vibración-rotación de moléculas diatómicas

Basándonos en esta discusión de la espectroscopía de vibración-rotación y en los resultados mostrados en las Figuras 19.15 y 19.16, es útil reconsiderar el espectro infrarrojo del CO y CH_4 mostrados en la Figura 19.9. Los picos anchos sin resolver que se ven para el CO entre 2000 y 2250 m^{-1} son las ramas *P* y *R* correspondiente a las excitaciones de vibración-rotación. El mínimo cerca de 2200 cm^{-1} corresponde a la transición prohibida $\Delta J = 0$. Los picos anchos y sólo parcialente resueltos que se ven para el CH_4 alrededor de los picos agudos centrados cerca de 1300 y 3000 $cm^{-1,}$ son, de nuevo, las ramas *P* y *R*. La transición $\Delta J = 0$ está permitida para el metano y y por ello se observan los picos centrales agudos en el espectro del metano, como se ve en la Figura 19.9. Para demostrar el origen de los picos anchos del CO de la Figura 19.9, se muestra un espectro de absorción infrarroja de alta resolución para esta molécula en la Figura 19.17. Resulta claro que las envolventes de las ramas *P* y *R* en esta figura corresponden a los picos sin resolver en la Figura 19.9.

SUPLEMENTO

19.7 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

¿Cómo se obtienen en la práctica los espectros de absorción infrarroja? Vamos a discutir ahora la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), que es la técnica más importante usada para obtener el espectro de absorción vibracional. Las espectroscopía FTIR mejora el experimento de absorción esquemático mostrado en la Figura 19.8 eliminando el monocromador y usando una fuente de radiación del cuerpo negro de banda ancha. Analizando simultáneamente la absorción a través del intervalo espectral de la fuente de luz, se logra una **ventaja múltiple**, que equivale a efectuar muchos experimentos con una única

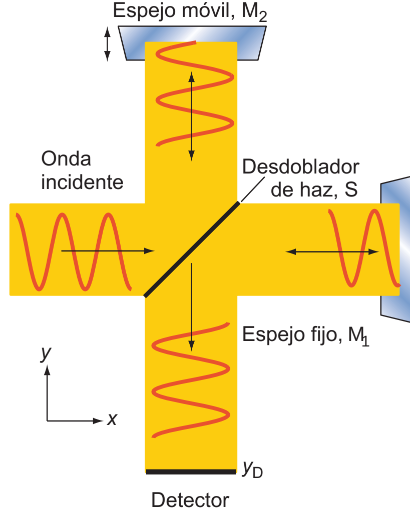


FIGURA 19.18
Diagrama esquemático de un interferómetro de Michelson.

longitud de onda en paralelo. Esta técnica permite obtener un espectro en un tiempo corto y ha dado lugar a una revolución en el campo de la espectroscopía vibracional. En esta Sección esbozamos las bases científicas de la **espectroscopía FTIR**.

Las ventajas del multiple de FTIR las proporciona el uso de un **interferómetro de Michelson** para determinar las frecuencias a las que las moléculas absorben la radiación. En la Figura 19.18 se muestra un esquema de este instrumento. Las longitudes de onda constituyentes de la luz se analizan después de la absorción por la muestra, en lugar de pasar la luz primero a través de un monocromador. El funcionamiento de un interferómetro de Michelson se explica primero analizando su efecto sobre la radiación monocromática. Una onda incidente plana propagándose de amplitud $A_0 \exp i(kx - \omega t)$ e intensidad I_0 impacta sobre un desdoblador de haz, S, que transmite y refleja el 50% de la luz incidente. Cada una de esas dos ondas se refleja en un espejo (M_1 o M_2) y se hace incidir en el desdoblador S. La onda que se ha reflejado en el espejo móvil M_2 y que se transmite por S interfiere con la onda que se ha reflejado en el espejo fijo M_1 y que se refleja en S. Las ondas recombinadas resultantes de esta interferencia viajan en la dirección y negativa y tienen una amplitud en el detector plano, $y = y_D$, dada por

$$A(t) = \frac{A_0}{\sqrt{2}}\left[\exp i(k y_D - \omega t) + \exp i(k[y_D + \Delta d] - \omega t)\right] \tag{19.19}$$
$$= \frac{A_0}{\sqrt{2}}(1 + e^{i\delta(t)})\exp i(k y_D - \omega t)$$

La diferencia de fase $\delta(t)$ proviene de la diferencia de caminos que han recorrido las dos ondas que interfieren, Δd y se debe a que los espejos M_1 y M_2 no son equidistantes del desdoblador del haz:

$$\delta(t) = \frac{2\pi}{\lambda}(2SM_1 - 2SM_2) = \frac{2\pi}{\lambda}\Delta d(t) \tag{19.20}$$

En esta ecuación, SM_1 y SM_2 son las distancias entre el desdoblador de haz y los espejos 1 y 2, respectivamente. La intensidad de la onda resultante en el detector plano, I, es proporcional al producto $A(t)A^*(t)$:

$$I(t) = \frac{I_0}{2}(1 + \cos\delta(t)) = \frac{I_0}{2}\left(1 + \cos\frac{2\pi\,\Delta d(t)}{\lambda}\right) \tag{19.21}$$

donde $I_0 = A_0^2$. La intensidad varía periódicamente con la distancia conforme se mueve el espejo M_2 hacia el desdoblador del haz. Cuando $\Delta d = n\lambda$, la interferencia es constructiva y se transmite al detector la intensidad máxima. Cuando $\Delta d = (2n+1)(\lambda/2)$, la interferencia es destructiva y la onda se refleja totalmente hacia la fuente.

La señal medida por el detector se llama **interferograma** porque resulta de la interferencia de dos ondas. En este caso el interferograma está formado por una señal sinusoidal sencilla, de manera que un análisis de frecuencias da una única frecuencia, correspondiente a la onda plana incidente. En la Figura 19.19 se muestra la salida del interferómetro para una única frecuencia incidente. Este ejemplo simple ilustra cómo se puede determinar la frecuencia de la radiación que entra en el interferómetro a partir del interferograma obtenido experimentalmente.

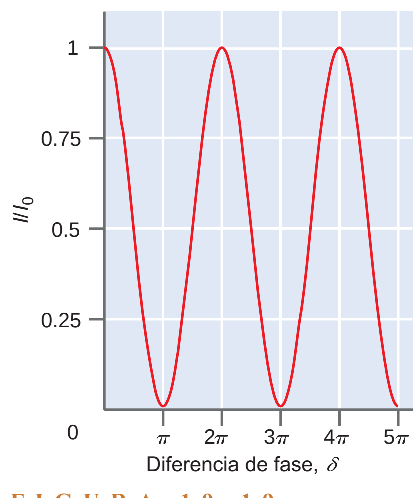


FIGURA 19.19
La intensidad medida en el detector en función de la diferencia de fase de los dos brazos del interferómetro de Michelson.

Consideremos ahora el caso más interesante que se da cuando la onda incidente está compuesta por un número de frecuencias diferentes. Este caso describe una situación realista en la que una luz de banda ancha en el infrarrojo pasa a través de una muestra y entra en el interferómetro. Solamente son absorbidas ciertas frecuencias de la fuente de banda ancha por las excitaciones vibracionales de las moléculas. El interferómetro ve la distribución de cuerpo negro de las frecuencias de la fuente en la que ciertas frecuencias se han atenuado debido a la absorción. ¿Qué podemos esperar para el caso de varias frecuencias incidentes? Podemos escribir la amplitud de la onda resultante de la interferencia de las dos reflexiones de los espejos M_1 y M_2 como sigue:

$$A(t) = \sum_j \frac{A_j}{\sqrt{2}}\left(1 + \exp\left[i\left(\frac{2\pi\,\Delta d(t)}{\lambda_j}\right)\right]\right)\exp\left[i\left(\frac{2\pi}{\lambda_j}y_D - \omega_j t\right)\right] \tag{19.22}$$

En esta ecuación, el subíndice j refiere las frecuencias individuales incidentes en el haz que entra al interferómetro. Como veremos en los problemas del final del capítulo, si el espejo se mueve con una velocidad v, la intensidad medida en el detector es

$$I(t) = \frac{1}{2}\sum_{j} I(\omega_j)\left(1+\cos\left[\omega_j \frac{2\text{v}}{c} t\right]\right) \tag{19.23}$$

El interferograma $I(t)$ está determinado por la distribución de frecuencias que entran en el interferómetro. La Figura 19.20b muestra los interferogramas que resultan del espectro de la muestra que aparece en la Figura 19.20a. En la práctica, se sigue el camino opuesto, en el que la medida del interferograma se convierte en un espectro usando las técnicas de la transformada de Fourier.

Nótese el contraste entre el interferograma de la Figura 19.20 y el interferograma de la Figura 19.19. Mientras el interferograma de la Figura 19.19 se calcula para un única frecuencia, una línea espectral real tiene una anchura finita para la frecuencia. El efecto de esta anchura finita es amortiguar la amplitud del interferograma para tiempos mayores y menores relativos al valor central de $t = 0$. Para nuestros propósitos, es suficiente notar que los interferogramas para espectros de muestras diferentes son, claramente, diferentes. Pese a que las frecuencias de absorción características no se pueden obtener directamente mediante inspeccción del interferograma, son aparecen claramente después de transformar los datos del dominio del tiempo al dominio de frecuencia.

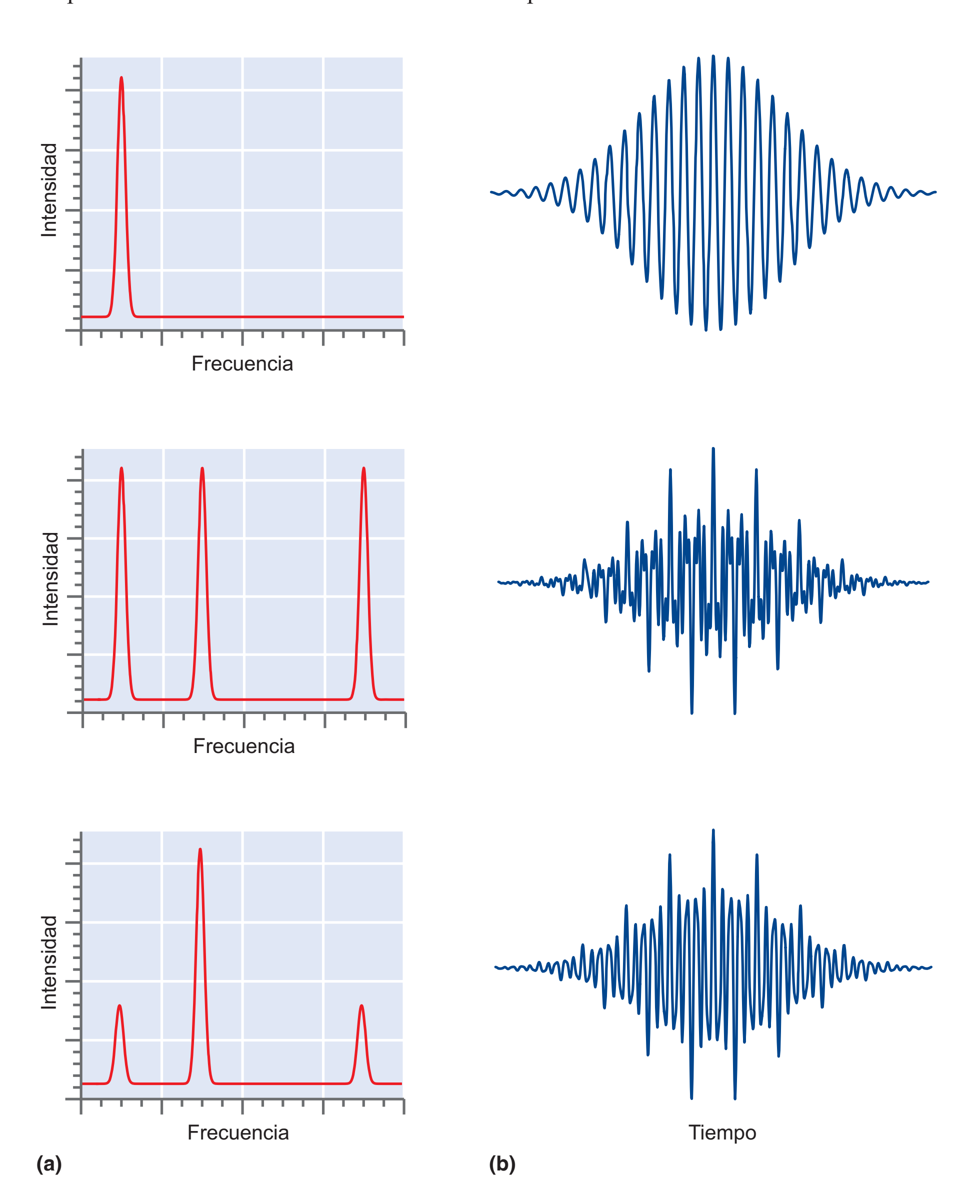


FIGURA 19.20
(a) Espectro simulado y (b) interferogramas resultantes calculados usando la Ecuación (19.23).

Debido a que la información sobre la absorción se determina simultáneamente para todas las frecuencias, se obtiene rápidamente un espectro FTIR de alta sensibilidad. Por ejemplo, los componentes del gas de escape de un automóvil típicamente (porcentaje en volumen) son: N_2 (71%), CO_2 (18%), H_2O (9.2%), CO (0.85%), O_2 y gases nobles (0.7%), NO_x (0.08%), e hicrocarburos (0.05%). Se puede determinar la concentración de los componentes distintos del N_2, O_2, y gases raros, en menos de un minuto registrando un solo espectro FTIR.

SUPLEMENTO

19.8 Espectroscopía Raman

Como hemos discutido en las secciones anteriores, la absorción de luz en la parte infrarroja del espectro puede dar lugar a transiciones entre los estados propios de la energía rotacional y vibracional. Hay otra interacción entre una molécula y un campo electromagnético que puede, también, dar lugar a una excitación vibracional y rotacional. Es el llamado **efecto Raman** en honor a su descubridor y que implica la dispersión de un fotón por una molécula. La dispersón se puede ver como la colisión entre una molécula y un fotón en la que la energía y el momento se transfieren entre los dos agentes que colisionan. La espectroscopía Raman complementa a la espectroscopía infrarroja porque obedece diferentes reglas de selección. Por ejemplo, el modo de tensión en una molécula diatómica homonuclear es activo en Raman pero inactivo en infrarrojo. Las razones de esta diferencia se verán claras después de discutir la teoría de grupos y la simetría en el Capítulo 28.

Consideremos una molécula con una frecuencia vibracional característica ν_{vib} en un campo electromagnético que tiene un campo eléctrico dependiente del tiempo dado por

$$E = E_0 \cos 2\pi \nu t \tag{19.24}$$

El campo eléctrico distorsiona la molécula ligeramente debido a que los electrones de valencia negativos y los núcleos positivos y sus electrones de core experimentan fuerzas en direcciones opuestas. Esto induce en la molécula un momento dipolar dependiente del tiempo de magnitud $\mu_{inducido}(t)$ de la misma frecuencia que el campo. El momento dipolar es linealmente proporcional a la magnitud del campo eléctrico, y la constante de proporcionalidad es la **polarizabilidad**, α. La polarizabilidad es una cantidad anisotrópica y su valor depende de la dirección del campo eléctrico, relativa al eje molecular:

$$\mu_{inducido}(t) = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu t \tag{19.25}$$

La polarizabilidad depende de la longitud de enlace $x_e + x(t)$, donde x_e es el valor de equilibrio. La polarizabilidad α se puede desarrollar en serie de Taylor-Mclaurin (*véase* el Suplemento de matemáticas, Apéndice A) en la que los términos auperior al primer orden se han despreciado:

$$\alpha(x) = \alpha(x_e) + x\left(\frac{d\,\alpha}{d\,x}\right)_{x=x_e} + \ldots \tag{19.26}$$

Debido a la vibración de la molécula, $x(t)$ es dependiente del tiempo y viene dado por

$$x(t) = x_{\text{máx}} \cos 2\pi \nu_{vib} t \tag{19.27}$$

Combinando este resultado con la Ecuación (19.26), podemos reescribir la Ecuación (19.25) en la forma

$$\mu_{inducido}(t) = \alpha E = E_0 \cos 2\pi \nu t \left[\alpha(x_e) + \left[\left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_{x=x_e}\right] x_{\text{máx}} \cos 2\pi \nu_{vib} t \right] \tag{19.28}$$

que se puede simplificar usando la identidad trigonométrica, $\cos x \cos y = \frac{1}{2}[\cos(x-y) + \cos(x+y)]$ a

$$\mu_{inducido}(t) = \alpha E = \alpha(x_e) E_0 \cos 2\pi \nu t \tag{19.29}$$
$$+ \left[\left(\frac{d\,\alpha}{d\,x}\right)_{x=x_e}\right] x_{\text{máx}}\, E_0 \left[\cos(2\pi\nu + 2\pi\nu_{vib})t + \cos(2\pi\nu - 2\pi\nu_{vib})t\right]$$

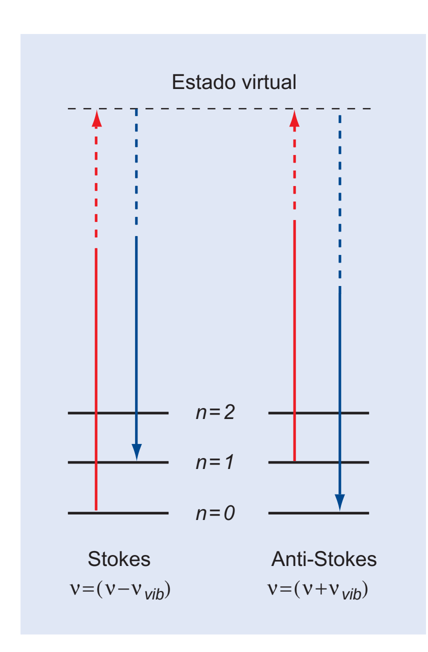


FIGURA 19.21
Descripción esquemática del proceso de dispersión Raman. El pico espectral que resulta de la exctación vibracional se denomina pico Stokes y el pico espectral que resulta de la desexcitación vibracional se denomina pico anti-Stokes.

El momento dipolar que varía en el tiempo irradia luz de la misma frecuencia que el momento dipolar, o a las frecuencias ν, $(\nu - \nu_{vib})$ y $(\nu + \nu_{vib})$. Estas tres frecuencias se denominan **frecuencias Rayleigh, Stokes y anti-Stokes**, respectivamente. Vemos que además de la luz dispersada con la frecuencia de la luz incidente, la luz también puede ser dispersada a las frecuencias correspondientes a la excitación y desexcitación vibracional. Los términos de alto orden en el desarrollo de la polarizabilidad [Ecuación (19.26)] también dan lugar a luz dispersada con frecuencias $\nu \pm 2\,\nu_{vib}$, $\nu \pm 3\,\nu_{vib}$, ..., pero la intensidad de dispersión a esas frecuencias es mucho más débil que a las frecuencias primarias.

La Ecuación (19.29) muestra que la intensidad de los picos Stokes y anti-Stokes es cero, salvo que $d\alpha/dx \neq 0$. Concluimos que para que los modos vibracionales sean activos en Raman, la polarizabilidad de la molécula debe cambiar conforme vibra. Esta condición se satisface por muchos modos vibracionales y, en particular, se satisface por los modos de tensión de una molécula homonuclear. Pese a que $d\mu_x/dx = 0$ para esas moléculas, haciéndolas inactivas en infrarrojo, la vibración de tensión de una molécula diatómica homonuclear es activa en Raman. No todos los modos vibracionales que son activos para la absorción de luz infrarroja son activas en Raman y viceversa. Esto es por que las espectroscopías infrarroja y Raman se complementa de forma valiosa entre sí.

En la Figura 19.21 da una descripción esquemática de la dispersión en la espectroscopía Raman en la escala de energía. Este diagrama es muy diferente del considerado anteriormente en la descripción de una transición entre dos estados. Los estados inicial y final, son los estados $n = 0$ y $n = 1$ que aparecen en la parte de abajo de la figura. Para visualizar la interacción de la molécula con el fotón de energía $h\nu$, que es mucho mayor que el espaciado de energía vibracional, imaginemos que el fotón va a ser absorbido por la molécula, dando lugar a un "estado" de energía intermedia más alto. Este "estado" de vida muy corta, rápidamente decae al estado final. Mientras que los estados inicial y final son funciones propias de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, el "estado" superior de este diagrama de energía no satisface necesariamente esta condición. Por tanto, se denomina estado virtual.

¿Son iguales las intensidades de los picos Stokes y anti-Stokes? Sabemos que su intensidad relativa está gobernada por el número relativo de moléculas en los estados que lo originan. Para la línea Stokes, la transición se origina en el estado $n = 0$, mientras que para la línea anti-Stokes, la transición se origina en el estado $n = 1$. Por tanto, la intensidad relativa de los picos Stokes y anti-Stokes se pueden calcular usando la distribución de Boltzmann:

$$\frac{I_{anti-Stokes}}{I_{Stokes}} = \frac{n_{excitado}}{n_{fundamental}} = \frac{e^{-3h\nu/2kT}}{e^{-h\nu/2kT}} = e^{-h\nu/kT} \quad (19.30)$$

Para vibraciones en las que $\tilde{\nu}$ está en el rango de 1000 a 3000 cm^{-1}, este cociente se sitúa entre 8×10^{-3} y 5×10^{-7} a 300 K. Este cálculo muestra que la intensidad de los picos Stokes y anti-Stokes es muy diferente. En esta discusión del efecto Raman, sólo hemos considerado las transiciones vibracionales. Sin embargo, como en los espectros de absorción infrarroja, los espectros Raman muestran picos que provienen de transiciones vibracionales y rotacionales.

Las espectroscopías de absorción infrarroja y Raman son complementarias y se pueden usar las dos para estudiar la vibración de las moléculas. Ambas técnicas se pueden usar para determinar las identidades de las moléculas en una mezcla compleja, comparando los picos espectrales observados con frecuencias de grupo características. La diferencia más significativa entre esas dos espectroscopías es la fuente de luz necesaria para implementar la técnica. Para la espectroscopía de absorción infrarroja, la fuente de luz debe tener una intensidad significativa en la parte infrarroja del espectro. Debido a que la espectroscopía Raman es una técnica de dispersión, no es necesario que la frecuencia de la luz usada coincida con la frecuencia de la transición estudiada. Por tanto, generalmente se usa una fuente en la parte visible del espectro para estudiar los modos rotacional y vibracional. Esto tiene varias ventajas sobre las fuentes infrarrojas. Al desplazar el espectro vibracional de la parte infrarroja a la parte visible del espectro, se pueden usar los láseres intensos y comúnmente disponibles para obtener espectros Raman. Las fuentes de luz intensa son necesarias porque la probabilidad de la dispersión Raman es generalmente del orden de 10^{-6} o menor. Además, el desplazamiento de la frecuencia de la fuente desde

la parte del espectro infrarrojo al visible puede reducir la interferencia con las especies absorbentes que no son de interés primario. Por ejemplo, el espectro infrarrojo de disoluciones acuosas siempre contiene picos grandes del agua que pueden enmascarar otros picos de interés. Al desplazar la frecuencia de la fuente a la parte visible del espectro, tales interferencias se pueden eliminar. Si la energía del fotón se aproxima a la energía de una excitación electrónica de la molécula, el estado virtual de la Figura 19.21 puede ser un estado real, y la intensidad del pico Raman puedeaumentar dramáticamente. La espectroscopía efectuada en estas condiciones se denomina espectroscopía de resonancia Raman. Este tipo de espectroscopía tiene importantes aplicaciones analíticas.

Otra aplicación de interés del efecto Raman es el microscopio o microsonda Raman. Como la espectroscopía Raman se hace en la parte visible del espectro de la luz, se puede combinar con la microscopía óptica para obtener información espectroscópica con una resolución espacial mejor que 0.01 mm. Un área en la que esta técnica se ha revelado especialmente útil es como sonda no destructiva de la composición de los gases ocluidos en muestras minerales, tales como CH_4, CO, H_2S, N_2 y O_2. La microscopía Raman se ha usado también en los análisis de biopsias, para identificar partículas minerales en los tejidos de los pulmones de las víctimas de la silicosis y para analizar la composición de las piedras biliares.

SUPLEMENTO

19.9 ¿Cómo depende de la frecuencia la velocidad de transición entre estados?

Ahora que tenemos cierta familiaridad con los términos absorción, emisión espontánea y emisión estimulada, podemos examinar cómo depende la frecuencia con la interacción de las moléculas con la luz. Hasta ahora, sólo hemos tratado con funciones potencial que son independientes del tiempo. En cualquier método espectroscópico, las transiciones ocurren desde un estado a otro. Las transiciones no pueden ser inducidas por un potencial independiente del tiempo, porque las funciones propias de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo tiene una energía constante. Vamos a esbozar cómo el campo electromagnético dependiente del tiempo de luz incidente sobre las moléculas con una serie de niveles discretos de energía puede inducir transiciones entre estos niveles.

Para hacer asequible el tratamiento matemático, consideremos un sistema de dos estados que los denotaremos por 1 y 2. El sistema está descrito por la función de onda de Ecuación (19.31) donde x representa la coordenada espacial y t representa el tiempo; aquí suponemos que $E_2 > E_1$:

$$\Phi(x,t) = a_1\psi_1(x)e^{-i(E_1/\hbar)t} + a_2\psi_2(x)e^{-i(E_2/\hbar)t} \tag{19.31}$$

Para simplificar las ecuaciones que siguen, usamos la notación siguiente $\Psi_1 = \psi_1(x)e^{-i(E_1/\hbar)t}$ y $\Psi_2 = \psi_2(x)e^{-i(E_2/\hbar)t}$. A tiempo $t = 0$, el sistema está en el estado fundamental con $a_1 = 1$ y $a_2 = 0$. Ambas $\psi_1(x)$ y $\psi_2(x)$ son funciones propias del operador energía total H_0, que no depende del tiempo, con valores propios E_1 y E_2, respectivamente.

Cuando se conecta la luz, la molécula interactúa con el campo eléctrico de la luz a través de su momento dipolar permanente o inducido, y la energía potencial dependiente del tiempo viene dada por

$$\hat{H}_{int}(t) = -\boldsymbol{\mu} \bullet \mathbf{E} = -\mu_x E_0 \cos 2\pi\nu t = -\frac{\mu_x E_0}{2}(e^{2\pi i\nu t} + e^{-2\pi i\nu t}) \tag{19.32}$$

Hemos supuesto que el campo eléctrico E_0 cae en el eje x. La escritura del operador $\hat{H}_{int}(t)$ de esta forma se denomina **aproximación dipolar**, porque se desprecian los términos mucho menores que implican multipolos de elevado orden. ¿Qué cambio sufrirá el sistema bajo la influencia de la luz? Podemos esperar que ocurran transiciones desde el estado fundamental al primero excitado. Esto significa que a_1 decrece y a_2 crece con el tiempo.

Debido a que es un sistema dependiente del tiempo, hemos de resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo $(\hat{H}_0 + \hat{H}_{int})\Phi(x,t) = i\hbar\,\partial\Phi(x,t)/\partial t$ para obtener a_1 y a_2 en función del

tiempo. En este sistema de dos niveles, Ψ_1 y Ψ_2 forman una serie completa, y por tanto, las funciones propias del operador $\hat{H}_0 + \hat{H}_{int}$ deben ser una combinación lineal de Ψ_1 y Ψ_2:

$$\Phi(x,t) = a_1(t)\Psi_1 + a_2(t)\Psi_2 \tag{19.33}$$

Sustituyendo la Ecuación (19.33) en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo y reconociendo que $\hat{H}_0\Psi_1 = E_1\Psi_1$ y $\hat{H}_0\Psi_2 = E_2\Psi_2$, obtenemos

$$a_1(t)\hat{H}_{int}\Psi_1 + a_2(t)\hat{H}_{int}\Psi_2 = i\hbar\Psi_1\frac{da_1(t)}{dt} + i\hbar\Psi_2\frac{da_2(t)}{dt} \tag{19.34}$$

Ahora multiplicamos por la izquierda por Ψ_2^* e integramos sobre x, para obtener

$$a_1(t)\int\Psi_2^*\hat{H}_{int}\Psi_1 dx + a_2(t)\int\Psi_2^*\hat{H}_{int}\Psi_2 dx \tag{19.35}$$
$$= i\hbar\frac{da_1(t)}{dt}\int\Psi_2^*\Psi_1 dx + i\hbar\frac{da_2(t)}{dt}\int\Psi_2^*\Psi_2 dx$$

Como Ψ_1 y Ψ_2 son ortonormales, esta ecuación se pueden simplificar a

$$i\hbar\frac{da_2(t)}{dt} = a_1(t)\int\Psi_2^*\hat{H}_{int}\Psi_1 dx + a_2(t)\int\Psi_2^*\hat{H}_{int}\Psi_2 dx \tag{19.36}$$

El tratamiento matemático se puede simplificar si sólo se consideran cambios en los coeficientes $a_1(t)$ y $a_2(t)$ para valores pequeños de t. En este límite, podemos reemplazar $a_1(t)$ y $a_2(t)$ en el segundo miembro de esta ecuación por sus valores iniciales, $a_1(t) = 1$ y $a_2(t) = 0$. Por tanto, sólo permanece un término en el segundo miembro de la Ecuación (19.36). La imposición de esta condición este límite no efecta a las conclusiones generales que obtendremos a continuación. También vamos a reemplazar Ψ_1 y Ψ_2 por las expresiones más completas $\Psi_1 = \psi_1(x)e^{-i(E_1/\hbar)t}$ y $\Psi_2 = \psi_2(x)e^{-i(E_2/\hbar)t}$. Después de hacer esto, se obtiene:

$$i\hbar\frac{da_2(t)}{dt} = \exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_2 - E_1)t\right]\int\psi_2^*(x)H_{int}\psi_1(x)dx \tag{19.37}$$

$$i\hbar\frac{da_2(t)}{dt} = -\frac{E_0}{2}\exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_2 - E_1)t\right](\exp[2\pi i\nu t] + \exp[-2\pi i\nu t])$$
$$\times\int\psi_2^*(x)\,\mu_x\psi_1(x)dx$$

$$i\hbar\frac{da_2(t)}{dt} = -\frac{E_0}{2}\left(\exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_2 - E_1 + h\nu)t\right] + \exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_2 - E_1 - h\nu)t\right]\right)$$
$$\times\int\psi_2^*(x)\,\mu_x\psi_1(x)dx$$

$$i\hbar\frac{da_2(t)}{dt} = -\mu_x^{21}\frac{E_0}{2}\left(\exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_2 - E_1 + h\nu)t\right] + \exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_2 - E_1 - h\nu)t\right]\right)$$

En la última ecuación hemos introducido el momento dipolar de transición, μ_x^{21}, definido por $\mu_x^{21} = \int\psi_2^*(x)\,\mu_x\psi_1(x)dx$. El momento dipolar de transición es importante porque genera las reglas de selección para cualquier espectroscopía, como hemos discutido en la Sección 19.4. A continuación, la última ecuación de (19.37) se integra con respecto al tiempo, usando la variable ficticia t',

$$a_2(t) = \frac{i}{\hbar}\mu_x^{21}\frac{E_0}{2}\int_0^t\left(e^{\frac{i}{\hbar}(E_2 - E_1 + h\nu)t'} + e^{\frac{i}{\hbar}(E_2 - E_1 - h\nu)t'}\right)dt' \tag{19.38}$$

para obtener $a_2(t)$:

$$a_2(t) = \mu_x^{21}\frac{E_0}{2}\left(\frac{1 - e^{\frac{i}{\hbar}(E_2 - E_1 + h\nu)t}}{E_2 - E_1 + h\nu} + \frac{1 - e^{-\frac{i}{\hbar}(E_2 - E_1 - h\nu)t}}{E_2 - E_1 - h\nu}\right) \tag{19.39}$$

Esta expresión parece complicada, pero contiene una gran cantidad de información útil que se puede extraer muy fácilmente. Lo más importante es, $a_2(t) = 0$ a todo tiempo a

menos que $\mu_z^{21} \neq 0$. A continuación, veamos los términos entre paréntesis. El numerador en cada uno de estos términos es una función oscilante en el tiempo. El periodo de oscilación tiende a cero en el primer y el segundo término cuando $E_1 - E_2 \rightarrow h\nu$ y $E_2 - E_1 \rightarrow h\nu$, respectivamente. En esos límites, el denominador tiende a cero. Esas son las condiciones que hacen que a_2 crezca rápidamente con el tiempo. El segundo término corresponde a la absorción de un fotón porque hemos escogido $E_2 > E_1$. El primer término corresponde a la emisión estimulada de un fotón. La emisión estimulada es importante para comprender los láseres y este proceso se discute con más detalle en al Capítulo 22. Sin embargo, como el punto que nos interesa es la absorción, nos centramos en un intervalo estrecho de energía en torno a $E_2 - E_1 = h\nu$ en el que sólo aparecen picos de absorción. El comportamiento de $a_2(t)$ en la resonancia no es fácil de discernir, puesto que $\lim a_2(t) = 0/0$ si $E_2 - E_1 \rightarrow h\nu$. Usamos la regla de L'Hôpital,

$$\lim\left[\frac{f(x)}{g(x)}\right]_{x\rightarrow 0} = \lim\left[\frac{df(x)/dx}{dg(x)/dx}\right]_{x\rightarrow 0} \tag{19.40}$$

que en este caso toma la forma

$$\lim\left[\frac{1-\exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_2-E_1-h\nu)t\right]}{(E_2-E_1-h\nu)}\right]_{E_2-E_1-h\nu\rightarrow 0} \tag{19.41}$$

$$= \lim\left[\frac{\left[d\left(1-\exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_2-E_1-h\nu)t\right]\right)\right]\Big/ d(E_2-E_1-h\nu)}{d(E_2-E_1-h\nu)/d(E_2-E_1-h\nu)}\right]_{E_2-E_1-h\nu\rightarrow 0}$$

$$= \frac{it}{\hbar}\left[\exp\left(\frac{-i}{\hbar}[E_2-E_1-h\nu]t\right)\right]_{E_2-E_1-h\nu=0} = \frac{it}{\hbar}$$

El importante resultado que emerge de este cálculo es que en la condición de resonancia $E_2 - E_2 = h\nu$, $a_2(t)$ aumenta linealmente con el tiempo. ¿Cómo cambia $a_2(t)$ con t cerca de la condición de resonancia? Podemos obtener esta información representando gráficamente $a_2(t)$ frente a t para los valores de $h\nu$ cercanos a la resonancia, como se muestra en la Figura 19.22.

La Figura19.22 muestra que $a_2(t)$ crece casi linealmente con el tiempo para valores pequeños de t si $E_2 - E_1$ es extremadamente próxima a $h\nu$. Esto significa que la probabilidad de encontrar el átomo o la molécula en el estado excitado crece con el tiempo. Sin embargo, para las energías del fotón que se desvían, incluso ligeramente, de este límite, $a_2(t)$ oscilará y per-

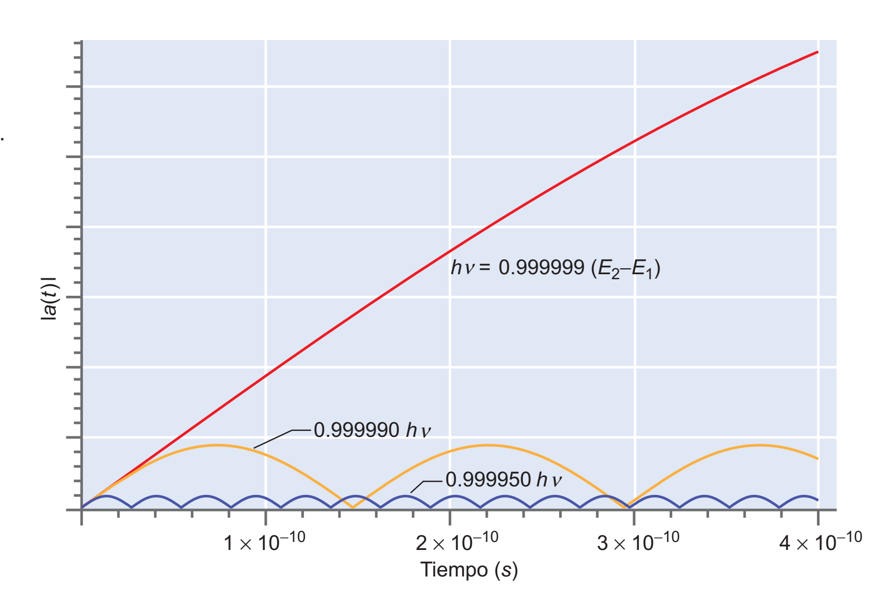


FIGURA 19.22
Cambio de magnitud de $a_2(t)$ con el tiempo para las energías de tres fotones. Las curvas están calculadas para $E_2 - E_1 = 5.00 \times 10^{-19}$ J.

manecerá pequeña. Las oscilaciones serán más frecuentes y las amplitudes más pequeñas conforme $h\nu$ difiera de $E_2 - E_1$. Esto significa que la probabilidad de encontrar el átomo o molécula en el estado excitado permanece pequeña si $h\nu$ difiere, incluso ligeramente de $E_2 - E_1$. Por tanto, en este caso el átomo o molécula es incapaz de tomar energía del campo electromagnético. *Concluimos que la velocidad de transición desde el estado fundamental al estado excitado es apreciable sólo si $h\nu$ es igual o extremadamente próxima a $E_2 - E_1$.*

Nuestro objetivo final es obtener una expresión para $a_2^*(t)a_2(t)$ que representa la probabilidad de encontrar la molécula en el estado excitado con energía E_2 después de haber estado expuesta a la luz durante un tiempo t. Dejamos esta parte de la deducción para los problemas del final del capítulo y, simplemente, escribimos el resultado aquí:

$$a_2^*(t)a_2(t) = \frac{E_0}{4}\left[\mu_x^{21}\right]^2 \frac{\text{sen}^2[(E_2 - E_1 - h\nu)t/2\hbar]}{(E_2 - E_1 - h\nu)^2} \tag{19.42}$$

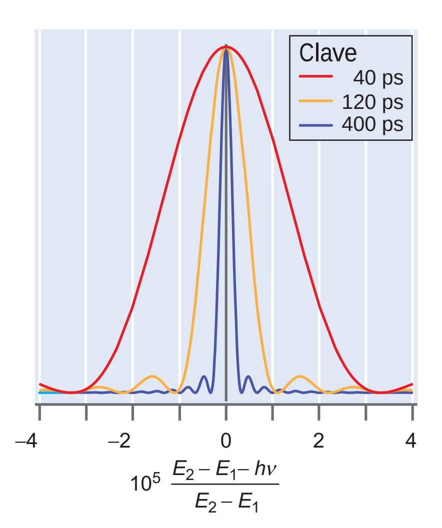


FIGURA 19.23
Gráfica de $a_2^*(t)a_2(t)$ frente a $(E_2 - E_1 - h\nu)/(E_2 - E_1)$. En los cálculos $E_2 - E_1$ =.00 × 10^{-19} J. El rango de $E_2 - E_1 - h\nu$ mostrado en la gráfica es sólo de 80 partes por millón de $E_2 - E_1$. La resonancia más ancha y la más estrecha corresponde a $t = 40$ y 400 ps, respectivamente. La resonancia intermedia es para $t = 120$ ps. Todas las curvas se han normalizado a la misma amplitud, de forma que las anchuras de los picos se pueden comparar directamente.

La Figura 19.23 muestra una gráfica de $a_2^*(t)a_2(t)$ frente a $(E_2 - E_1 - h\nu)/(E_2 - E_1)$ para 40, 120 y 400 ps. Como es de esperar, la probabilidad de encontrar la molécula en el estado excitado tiene un pico muy pronunciado si la energía del fotón satisface la condición $E_2 - E_1 = h\nu$. Como $a_2(t)$ aumenta linealmente con el tiempo, para $E_2 - E_1 = h\nu$, $a_2^*(t)a_2(t)$ aumenta con t^2 en la resonancia. Las diferentes curvas de la Figura 19.23 se han normalizado al mismo valor máximo, para permitir una comparación directa de sus anchuras en energía. Las amplitudes relativas de $a_2^*(t)a_2(t)$ en la resonancia para 40, 120 y 400 ps son 1, 9 y 100, respectivamente. Debido a que la altura del pico varía con el tiempo como t^2 y la anchura decrece como $1/t$, el área total bajo la resonancia varía como t. Esto demuestra que la probabilidad de encontrar la molécula en el estado superior crece linealmente con el tiempo.

Como muestra la Figura 19.23, el intervalo de energía del fotón en el que ocurre la absorción se hace más estrecho conforme aumenta t. ¿Cuál es el origen de este efecto? Volvamos a la discusión de la Sección 17.4 sobre la incertidumbre en el vector de ondas k asociado a las funciones propias de la energía total para la partícula en la caja. Vimos que la incertidumbre relativa $\Delta k/k$ decrece conforme aumenta el número de oscilaciones de la función de onda en la caja (números cuánticos grandes). Aquí tenemos un resultado análogo. La frecuencia asociada al fotón está definida más precisamente ($\Delta\nu/\nu$ es más pequeña) conforme aumenta el tiempo en el que existe el pulso de luz. Por tanto, $\Delta\nu/\nu$ para un pulso de luz de 40 ps es mayor que para un pulso de luz de 400 ps. Por esta razón, el rango de energía en el que las transiciones tienen lugar es mayor para un pulso de 40 ps que para un pulso de 400 ps.

La densidad de probabilidad $a_2^*(t)a_2(t)$ está íntimamente relacionada con la observada en un espectro de absorción. ¿Cómo está relacionado el ensanchamiento que discutimos con la anchura de línea observada en un espectro obtenido experimentalmente? Para responder a esta pregunta, debemos distinguir entre anchuras de línea intrínseca y medida. Por anchura de línea intrínseca, entendemos la anchura de línea que se mediría si el espectrómetro fuera perfecto. Sin embargo, un espectrómetro real lleva asociada una función instrumental, que es la salida del espectrómetro para un pico espectral muy estrecho. El espectro observado resulta de la convolución de la función instrumental con la anchura de línea intrínseca.

Basándonos en los cálculos teóricos, la anchura de línea intrínseca para los espectros vibracionales es menor que ~10^{-3} cm^{-1}. Esto es muy pequeño comparado con la resolución de un espectrómetro infrarrojo convencional, que no es, típicamente, mejor que 0.1 cm^{-1}. Por tanto, la anchura de los picos de un espectro, está generalmente determinada por la función instrumental, como se muestra en el panel superior de la Figura 19.24, y no da información sobre la anchura de línea intrínseca. Sin embargo, se obtienen picos que son más anchos que la función del instrumento si la muestra contiene muchos entornos locales diferentes de la entidad que genera el pico. Por ejemplo, la región de tensión de O–H en un espectro infrarrojo del agua líquida es muy ancha. Es así debido a las muchas geometrías locales diferentes que originadas por el enlace de hidrógeno entre las moléculas de H_2O y cada una de ellas da lugar a una frecuencia de tensión del O–H ligeramente diferente. Este efecto se denomina **ensanchamiento inhomogéneo** y se ilustra en la parte inferior de la Figura 19.24.

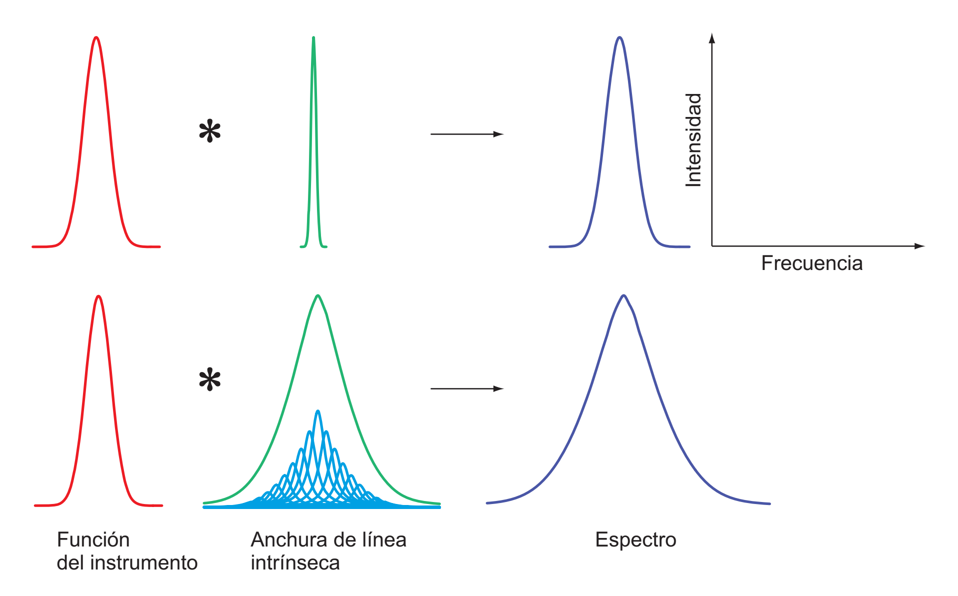


FIGURA 19.24
Un espectro experimental, mostrado a la derecha, que proviene de la convolución (indicada por el símbolo *) de la función instrumental y la anchura de línea intrínseca de las transiciones. Para una muestra homogénea (panel superior) la anchura del espectro viene dada generalmente por la función del instrumento. Para una muestra inhomogénea, la anchura de línea intrínseca es la suma de las anchuras de línea de muchos entornos locales diferentes. Para muestras inhomogéneas, la anchura del espectro se puede determinar por la anchura de línea intrínseca, en lugar de por la función del instrumento.

Vocabulario

absorción
aproximación dipolar
coeficiente de absorción molar
constante rotacional
emisión espontánea
emisión estimulada
energía de enlace
ensanchamiento inhomogéneo
espectroscopía
espectroscopía FTIR
espectroscopía Raman
frecuencia anti-Stokes
frecuencias de grupo
frecuencia Rayleigh
frecuencia Stokes
fuente coherente
fuente de fotones incoherentes
interferograma
interferómetro de Michelson
ley de Beer-Lambert
momento de inercia
momento dipolar de transición
momento dipolar dinámico
momento dipolar permanente
monocromador
polarizabilidad
potencial anharmónico
potencial armónico
potencial de Morse
rama *P*
rama *R*
regla de selección
sobretono
ventaja del multiple

Cuestiones sobre conceptos

C19.1 Una molécula en un estado excitado puede decaer al estado fundamental bien por emisión estimulada o por emisión espontánea. Use los coeficientes de Einstein para predecir cómo cambia la probabilidad relativa de estos procesos cuando la frecuencia de la transición se dobla.

C19.2 ¿Qué hecho del potencial de Morse lo hace adecuado para modelar la disociación de una molécula diatómica?

C19.3 ¿Cuál es la diferencia entre el momento dipolar permanente y el dinámico?

C19.4 Si los niveles de rotación de una molécula diatómica estuvieran igualmente espaciados y la regla de selección permaneciera inalterada, ¿cómo cambiaría la apariencia del espectro de vibración-rotación de la Figura 19.16?

C19.5 El número de moléculas en un nivel de energía dado es proporcional a $e^{-\Delta E/kT}$ donde ΔE es la diferencia de energía entre el nivel en cuestión y el estado fundamental. ¿Cómo es posible que un nivel de energía rotacional ligado pueda tener una población más elevada que el estado fundamental?

C19.6 Los sólidos, generalmente, se expanden cuando la temperatura aumenta. La expansión proviene de un crecimiento en la longitud de enlace entre los átomos adyacentes, conforme la amplitud vibracional aumenta. ¿Puede dar lugar a una expansión térmica el oscilador armónico? ¿Puede dar lugar a expansión térmica el potencial de Morse?

C19.7 ¿Cuál es la explicación de la ausencia de un pico en el espectro de vibración-rotación cerca de 3000 cm^{-1} en la Figura 19.14?

C19.8 En la Figura 19.15, n_J/n_0 aumenta inicialmente con J para las tres temperaturas para CO, pero sólo para las dos más altas temperaturas para HD. Explique esta diferencia.

C19.9 ¿Tiene lugar la excitación inicial en la espectroscopía Raman a un estado estacionarío del sistema? Explique la respuesta.

C19.10 ¿Si se ensancha un pico espectral, se puede concluir siempre que el estado excitado tiene un tiempo de vida más corto?

Problemas

P19.1 Se observa un banda de absorción fuerte en la región infrarroja del espectro electromagnético a $\tilde{\nu} = 2170\ \text{cm}^{-1}$ para el $^{12}C^{16}O$. Suponiendo que se aplica el potencial armónico, calcule la frecuencia fundamental ν en unidades de segundos inversos, el periodo vibracional en segundos y la energía en el punto cero para la molécula en julios y electrón voltios.

P19.2 Se usa la sustitución isotópica para identificar los grupos característicos en un compuesto desconocido, mediante la espectroscopía vibracional. Consideremos el enlace C=C del eteno (C_2H_4). ¿En qué factor cambiaría la frecuencia si se sustituyen por deuterio todos los átomos de hidrógeno? Trate los átomos de H y D como si estuvieran ligados rígidamente al carbono.

P19.3 Las constantes de fuerza para H_2 y Br_2 son 575 y 246 N m^{-1}, respectivamente. Calcule la razón de las poblaciones de los estados vibracionales n_1/n_0 y n_2/n_0 a T = 300 y a 1000 K.

P19.4 La molécula de $^1H^{35}Cl$ se puede describir por un potencial de Morse con $D_e = 7.41 \times 10^{-19}$ J. La constante de fuerza para esta molécula es 516.3 N m^{-1} y $\nu = 8.97 \times 10^{13}$ s^{-1}.

a. Calcule los cuatro niveles de energía más bajos para el potencial de Morse usando la fórmula

$$E_n = h\nu\left(n+\frac{1}{2}\right) - \frac{(h\nu)^2}{4D_e}\left(n+\frac{1}{2}\right)^2$$

b. Calcule la frecuencia fundamental ν_0 correspondiente a la transición $n = 0 \rightarrow n = 1$ y las frecuencias de las tres primeras vibraciones de sobretono. ¿Cómo es de grande el error relativo si se supone que las tres primeras frecuencias de sobretono son $2\nu_0$, $3\nu_0$ y $4\nu_0$?

P19.5 Usando la fórmula para los niveles de energía del potencial de Morse,

$$E_n = h\nu\left(n+\frac{1}{2}\right) - \frac{(h\nu)^2}{4D_e}\left(n+\frac{1}{2}\right)^2$$

demuestre que el espaciado de la energía entre niveles adyacentes es

$$E_{n+1} - E_n = h\nu - \frac{(h\nu)^2}{2D_e}(1-n)$$

Para $^1H^{35}Cl$, $D_e = 7.41 \times 10^{-19}$ J y $\nu = 8.97 \times 10^{13}$ s^{-1}. Calcule el valor más pequeño de n para el que $E_{n+1} - E_n < 0.5(E_1 - E_0)$.

P19.6 Demuestre que el potencial de Morse se aproxima al potencial armónico para pequeños valores de la amplitud vibracional. (Pista: desarrolle el potencial de Morse en serie de Taylor-Mclaurin.)

P19.7 Una medida de los niveles de energía vibracional de $^{12}C^{16}O$ da la relación

$$\tilde{\nu}(n) = 2170.21\left(n+\frac{1}{2}\right)\ \text{cm}^{-1} - 13.461\left(n+\frac{1}{2}\right)^2\ \text{cm}^{-1}$$

donde n es el número cuántico vibracional. La frecuencia de vibración fundamental es $\tilde{\nu}_0 = 2170.21\ \text{cm}^{-1}$. A partir de estos datos, calcule la profundidad D_e del potencial de Morse para $^{12}C^{16}O$. Calcule la energía de enlace de la molécula.

P19.8 Las frecuencias de vibración fundamental para $^1H^{19}F$ y $^2D^{19}F$ son 4138.52 y 2998.25 cm^{-1}, respectivamente, y D_e para ambas moléculas es 5.86 eV. ¿Cuál es la diferencia en la energía de enlace de las dos moléculas?

P19.9 En este problema, deducimos las ecuaciones usadas para explicar el interferómetro de Michelson para una luz incidente de una única frecuencia.

a. Demuestre que la expresión

$$A(t) = \frac{A_0}{\sqrt{2}}(1 + e^{i\delta(t)})\exp i(k y_D - \omega t)$$

representa la suma de dos ondas de la forma $A_0/\sqrt{2}\exp i(kx - \omega t)$, una de las cuales tiene un desplazamiento de fase de $\delta(t)$ evaluado en la posición y_D.

b. Demuestre usando la definición $I(t) = A(t)A^*(t)$, que $I(t) = I_0/2\,(1 + \cos\delta(t))$.

c. Expresando $\delta(t)$ en términos de $\Delta d(t)$, demuestre que

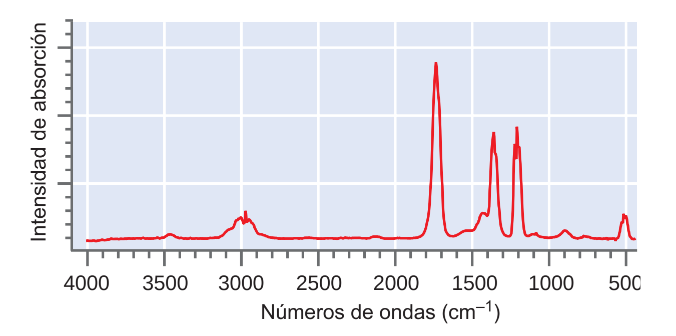
$$I(t) = \frac{I_0}{2}\left(1 + \cos\frac{2\pi\,\Delta d(t)}{\lambda}\right)$$

d. Expresando $\Delta d(t)$ en términos de la velocidad del espejo v, demuestre que

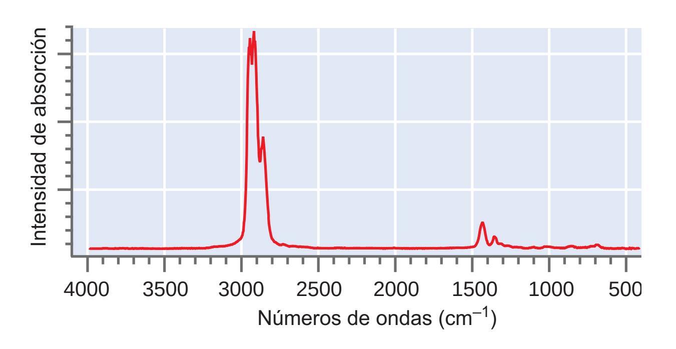
$$I(t) = \frac{I_0}{2}\left(1 + \cos\frac{2v}{c}\omega t\right)$$

P19.10 Los gases de efecto invernadero generados por la actividad humana absorben la radiación infrarroja de la Tierra e impiden la dispersión fuera de nuestra atmósfera. Esta es la causa más importante del calentamiento global. Compare la longitud del camino requerida para absorber el 99% de la radiación de la Tierra cerca de la longitud de onda de 7 µm para CH_3CCl_3 [$\varepsilon(\lambda) = 1.8$ (cm atm)$^{-1}$] y para el clorofluorocarbono CFC-14 [$\varepsilon(\lambda) = 4.1 \times 10^3$ (cm atm)$^{-1}$] suponiendo que cada uno de esos gases tiene una presión parcial de 2.0×10^{-6} bar.

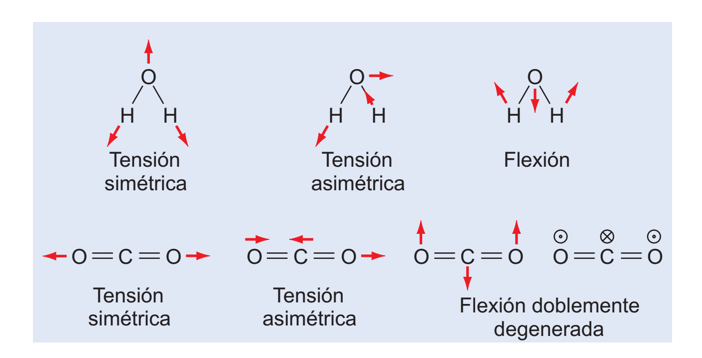
P19.11 En la siguiente figura se muestra un espectro de absorción infrarrojo de un compuesto orgánico. Use las frecuencias de grupo características dadas en la Sección 19.6 para decidir si este compuesto es más probablemente etil amina, pentanol o acetona.



P19.12 En la siguiente figura se muestra un espectro de absorción infrarroja de un compuesto orgánico. Use las frecuencias de grupo características dadas en la Sección 19.6 para decidir si este compuesto es hexeno, hexano o hexanol.



P19.13 El cálculo del movimiento de los átomos individuales en los modos de vibración de las moléculas (llamados modos normales) es un tópico avanzado. Para los modos normales mostrados en la siguiente figura, decida cuál de los modos normales de CO_2 y H_2O tienen un momento dipolar dinámico no nulo y son, por tanto, activos en infrarrojo. Los movimientos de los átomos en el segundo de los dos modos de flexión doblemente degenerados de CO_2 son idénticos al primero, pero perpendiculares al plano de la página.



P19.14 La constante rotacional para $^{127}I^{79}Br$ determinada a partir de la espectroscopía de microondas es 0.1141619 cm^{-1}. Las masas atómicas de ^{127}I y ^{79}Br son 126.904473 y 78.918336 uma, respectivamente. Calcule la longitud de enlace en $^{127}I^{79}Br$ con el número máximo de cifras significativas consistente con esta información.

P19.15 La constante rotacional para $^{2}D^{19}F$ determinada a partir de la espectroscopía de microondas es 11.007 cm^{-1}. Las masas atómicas de ^{19}F y ^{2}D son 18.9984032 y 2.0141018 uma, respectivamente. Calcule la longitud de enlace en $^{2}D^{19}F$ con el número máximo de cifras significativas consistente con esta información.

P19.16 Calcule el momento de inercia, la magnitud del momento angular rotacional y la energía en el estado rotacional $J = 1$ parar $^1H_2$ donde la longitud de enlace de $^1H_2$ es 74.6 pm. La masa atómica del ^1H es 1.007825 uma.

P19.17 Calcule el momento de inercia, la magnitud del momento donde la longitud de enlace es 120.8 pm. La masa atómica de ^{16}O es 15.99491 uma.

P19.18 El modelo del rotor rígido se puede mejorar reconociendo que en un potencial realista anarmónico, la longitud de enlace crece con el número cuántico vibracional n. Por tanto, la constante rotacional depende de n, y puede demostrarse que $B_n = B - (n + 1/2)\,\alpha$, donde B es el valor del rotor rígido. La constante α se puede obtener a partir del espectro experimental. Para $^1H^{79}Br$, $B = 8.473$ cm^{-1} y $\alpha = 0.226$ cm^{-1}. Usando esta fórmula más precisa para B_n, calcule la longitud de enlace para HBr en el estado fundamental y para $n = 3$.

P19.19 Debido a que la intensidad de una transición de primer orden es proporcional a la población del estado de origen, el valor de J para el que se observa la intensidad máxima en un espectro de vibración–rotación no es, generalmente, $J = 0$. Trate J en la ecuación

$$\frac{n_J}{n_0} = \frac{g_J}{g_0} e^{-(\varepsilon_J - \varepsilon_0)/kT} = (2J+1)\, e^{-\hbar^2 J(J+1)/2IkT}$$

como una variable continua.

a. Demuestre que

$$\frac{d\left(\dfrac{n_J}{n_0}\right)}{dJ} = 2e^{-\hbar^2 J(J+1)/2IkT} - \frac{(2J+1)^2\,\hbar^2}{2IkT} e^{-\hbar^2 J(J+1)/2IkT}$$

b. Demuestre que haciendo $d(n_J/n_0)/dJ = 0$ se obtiene la ecuación

$$2 - \frac{(2J_{max}+1)^2\hbar^2}{2IkT} = 0$$

c. Demuestre que la solución de esta ecuación cuadrática es

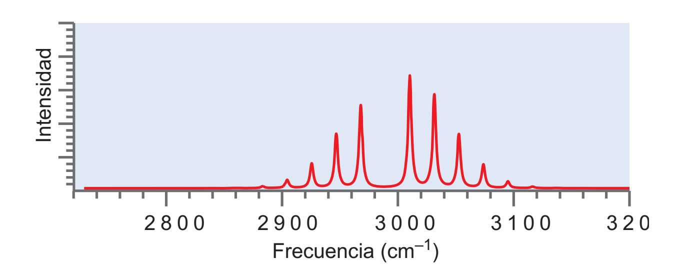
$$J_{max} = \frac{1}{2}\left[\sqrt{\frac{4IkT}{\hbar^2}} - 1\right]$$

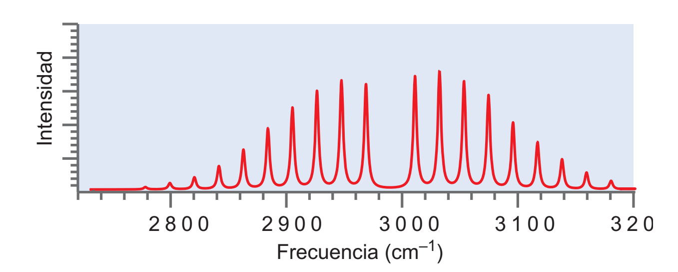
En los problemas P19.20 y P19.21, suponemos que la intensidad de los picos individuales solamente está determinada por la población en el estado de origen, que no depende de los valores inicial y final de J.

P19.20 En el Problema P19.19 obtuvimos el resultado

$$J_{\max} = 1/2[\sqrt{4I\,kT/\hbar^2} - 1]$$

Usando este resultado, estime T para el espectro rotacional simulado de $^1H^{35}Cl$ mostrado en la figura. De una estimación realista de la precisión con que se puede determinar T a partir del espectro.





P19.21 Las transiciones de sobretono en el espectro de absorción vibracional para las que $\Delta n = +2, +3, \ldots$ están prohibidas para el potencial armónico $V = (1/2)kx^2$ porque $\mu_x^{mn} = 0$ si $|m-n| \neq 1$ como se demuestra en la Sección 19.4. Sin embargo, las transiciones de sobretono están permitidas en el potencial anarmónico más realista. En este problema, exploramos cómo se modifican las reglas de selección incluyendo los términos anarmónicos del potencial. Lo hacemos de una forma indirecta incluyendo términos adicionales en el desarrollo del momento dipolar $\mu_x(x) = \mu_{0x} + x\,(d\mu_x/dx)_{r_e} + \ldots$, pero suponiendo que son válidas todavía las funciones propias de la energía total del oscilador armónico. Esta aproximación es válida si la corrección anarmónica al potencial armónico es pequeña. Demuestre que la inclusión del siguiente término del desarrollo del momento dipolar, que es proporcional a x^2, las transiciones $\Delta n = \pm 2$ están permitidas .

a. Demuestre que la Ecuación (19.8) se convierte en

$$\mu_x^{m0} = A_m A_0\, \mu_{0x} \int_{-\infty}^{\infty} H_m(\alpha^{1/2}x)\, H_0(\alpha^{1/2}x) e^{-\alpha x^2} dx$$
$$+ A_m A_0 \left(\frac{d\mu_x}{dx}\right)_{x=0} \int_{-\infty}^{\infty} H_m(\alpha^{1/2}x)\, x\, H_0(\alpha^{1/2}x) e^{-\alpha x^2} dx$$
$$+ \frac{A_m A_0}{2!} \left(\frac{d^2\mu_x}{dx^2}\right)_{x=0} \int_{-\infty}^{\infty} H_m(\alpha^{1/2}x)\, x^2 H_0(\alpha^{1/2}x) e^{-\alpha x^2} dx$$

b. Evalúe el efecto de añadir el término adicional a μ_x^{mn}. Necesitamos la relación de recurrencia $\alpha^{1/2} x H_n(\alpha^{1/2}x) = n H_{n-1}(\alpha^{1/2}x) + \frac{1}{2} H_{n+1}(\alpha^{1/2}x)$.
   Demuestre que las dos transiciones $n = 0 \to n = 1$ y $n = 0 \to n = 2$ están permitidas en este caso.

P19.22 Demuestre que la regla de selección para un rotor bidimensional en la aproximación dipolar es $\Delta m_l = \pm 1$. Use $A_{+\phi} e^{im_1\phi}$ y $A_{+\phi} e^{im_2\phi}$ para los estados inicial y final del rotor y $\mu \cos\phi$ como momento dipolar.

P19.23 Complete el paso que falta en la deducción que conduce al cálculo de la forma de las línea espectral de la Figura 19.22. Partiendo de

$$a_2(t) = \mu_x^{21} \frac{E_0}{2} \left(\frac{1 - e^{\frac{i}{\hbar}(E_2 - E_1 + h\nu)t}}{E_2 - E_1 + h\nu} + \frac{1 - e^{-\frac{i}{\hbar}(E_2 - E_1 - h\nu)t}}{E_2 - E_1 - h\nu} \right)$$

y despreciando el primer término entre paréntesis, demuestre que

$$a_2^*(t) a_2(t) = \frac{E_0}{4} \left[\mu_x^{21}\right]^2 \frac{\sin^2[(E_2 - E_1 - h\nu)t/2\hbar]}{(E_2 - E_1 - h\nu)^2}$$

P19.24 Las reglas de selección en la aproximación dipolar están determinadas por $\mu_x^{mn} = \int \psi_m^*(\tau)\, \mu_x(\tau)\, \psi_n(\tau)\, d\tau$. Si esta integral no es cero, se observa en un espectro de absorción. Si la integral es cero, la transición está “prohibida” en la aproximación dipolar. En realidad la transición ocurre con baja probabilidad porque la aproximación dipolar no es exacta. Consideremos la partícula en una caja unidimensional y hagamos $\mu_x = -ex$.

a. Calcule μ_x^{12} y μ_x^{13} en la aproximación dipolar. ¿Podemos ver un patrón y discernir una regla de selección? Puede que haga falta evaluar unas pocas integrales más, del tipo μ_x^{1m}. La integral estándar

$$\int x \sin\frac{\pi x}{a} \sin\frac{n\pi x}{a}\, dx = \frac{1}{2}\left(\frac{a^2 \cos\frac{(n-1)\pi x}{a}}{(n-1)^2\pi^2} + \frac{a x \sin\frac{(n-1)\pi x}{a}}{(n-1)\pi} \right) - \frac{1}{2}\left(\frac{a^2 \cos\frac{(n+1)\pi x}{a}}{(n+1)^2\pi^2} + \frac{a x \sin\frac{(n+1)\pi x}{a}}{(n+1)\pi} \right)$$

es útil para resolver este problema.

b. Determine el cociente μ_x^{12}/μ_x^{14}. Sobre la base del resultado, ¿podríamos modificar la regla de selección determinada en la parte a?

Simulaciones, animaciones y problemas basados en la Web

W19.1 Se visualizan un par de espectros de emisión, uno de un átomo desconocido (hipotético) y uno resultante de los niveles de energía del electrón que se introducen con deslizadores. Se pueden ajustar los niveles de energía visualizados para reproducir el espectro atómico y, por tanto, determinar los niveles de energía de los electrones reales en el átomo.

W19.2 Se determina el número de niveles de energía permitidos en un potencial de Morse para valores variables de la frecuencia vibracional y la profundidad del pozo.

W19.3 Se animan los modos normales del H_2O. Cada modo normal se asocia con un movimiento local de una lista que se muestra en la simulación.

W19.4 Se animan los modos normales del CO_2. Cada modo normal se asocia con un movimiento local de una lista que se muestra en la simulación.

W19.5 Se animan los modos normales del NH_3. Cada modo normal se asocia con un movimiento local de una lista que se muestra en la simulación.

W19.6 Se animan los modos normales del formaldehido. Cada modo normal se asocia con un movimiento local de una lista que se muestra en la simulación.

W19.7 Se generan los espectros rotacionales simulados l (microondas) para una o más de las moléculas diatómicas $^{12}C^{16}O$, $^{1}H^{19}F$, $^{1}H^{35}Cl$, $^{1}H^{79}Br$ y $^{1}H^{127}I$. Usando un deslizador, se varía la temperatura. Se determina el valor de J correspondiente al pico de máxima intensidad y compara con la predicción de la fórmula

$$J_{\text{max}} = \frac{1}{2}\left[\sqrt{\frac{4I\,kT}{\hbar^2}} - 1\right]$$

Se determina a diferentes temperaturas el número de picos que tienen intensidad mayor que la mitad de la del pico más grande. Se usan entonces las frecuencias de los picos para generar las constantes rotacionales B y α_e.

W19.8 Se generan los espectros simulados de vibración-rotación (infrarrojo) para una o más moléculas diatómicas, incluyendo $^{12}C^{16}O$, $^{1}H^{19}F$, $^{1}H^{35}Cl$, $^{1}H^{79}Br$ o $^{1}H^{127}I$ a temperaturas predeterminadas. Las frecuencias de los picos se usan para generar las constantes rotacionales B y α_e y la constante de fuerza k.

CAPÍTULO 20

El átomo de hidrógeno

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

La Física Clásica es incapaz de explicar la estabilidad de los átomos. En una descripción clásica, los electrones irradian energía porque sufren un movimiento acelerado cuando orbitan en torno a los núcleos cargados positivamente. Como consecuencia, los electrones caen sobre el núcleo. ¡Esto es, claramente, incorrecto! En este capítulo, resolvemos la ecuación de Schrödinger para el movimiento de un electrón en un potencial de Coulomb esféricamente simétrico. Para resaltar las similitudes y diferencias entre los modelos mecanocuánticos y los clásicos, hacemos una comparación entre la descripción mecanocuántica del átomo de hidrógeno y la popular descripción de capas del átomo. ■

20.1 Formulación de la ecuación de Schrödinger

Con la base que hemos logrado aplicando la Mecánica Cuántica a un número de problemas simples, abordamos uno de los triunfos de la Mecánica Cuántica: la comprensión de la estructura y la espectroscopía atómicas. Como discutimos en el Capítulo 21, las complejidades asociadas a los cálculos mecanocuánticos requeridos para comprender los átomos polielectrónicos, nos fuerza a resolver la ecuación de Schrödinger numéricamente. Sin embargo, para el átomo de hidrógeno, la ecuación de Schrödinger se puede resolver analíticamente y el importante resultado que obtenemos en su resolución se puede generalizar a átomos de muchos electrones.

Haciendo un recorrido histórico, los experimentos de Rutherford establecieron que la carga positiva asociada al átomo se localizó en el centro del átomo y los electrones estaban dispersos en un gran volumen (dimensiones relativas al núcleo) centrado en el núcleo. El **modelo de capas** en el que los electrones están confinados en capas esféricas centradas en el núcleo, tiene un defecto importante cuando se contempla desde el punto de vista de la Física Clásica. Un electrón orbitando alrededor del núcleo está sujeto a un movimiento acelerado e irradia energía. Por tanto, caerá sobre el núcleo. De acuerdo con la Mecánica Clásica los átomos no son estables. El reto de la Mecánica Cuántica fué proporcionar un marco en el que se pudiera explicar la estabilidad de los átomos.

Describimos el átomo de hidrógeno constituido por un electrón que se mueve en torno a un protón localizado en el origen del sistema de coordenadas. Las dos partículas se atraen entre sí y el potencial de interacción viene dado por un **potencial de Coulomb**:

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\mathbf{r}|} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{20.1}$$

En esta ecuación, e es la carga del electrón, m_e es la masa del electrón, y ε_0 es la permitividad del vacío. En el texto que sigue, abreviamos la magnitud del vector

$|\mathbf{r}|$ como r. Debido a que el potencial es esféricamente simétrico, elegimos las coordenadas polares esféricas (r, θ, ϕ) para formular la ecuación de Schrödinger para este problema. Haciendo eso, adquiere la formidable expresión

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi(r,\theta,\phi)}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\,\mathrm{sen}\,\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\mathrm{sen}\,\theta\frac{\partial\psi(r,\theta,\phi)}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\,\mathrm{sen}\,\theta}\frac{\partial^2\psi(r,\theta,\phi)}{\partial\phi^2}\right]-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi(r,\theta,\phi)=E\psi(r,\theta,\phi) \quad (20.2)$$

20.2 Resolución de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno

Debido a que $V(r)$ depende sólo de r y no de los ángulos θ y ϕ, podemos llevar a cabo una *separación de variables*, como se discute en la Sección 18.4, y escribir la función de onda como un producto de tres funciones, cada una de las cuales depende de una de las tres variables:

$$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (20.3)$$

Esto simplifica en gran medida la solución de la ecuación diferencial parcial. Reconocemos que, aparte de las constantes, la parte angular de la ecuación (20.2) es el operador $\hat{l}^2$. Por tanto, la parte angular de $\psi(r,\theta,\phi)$ es exactamente el producto $\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ que encontramos al resolver la ecuación de Schrödinger para el rotor rígido, a saber, las funciones armónicas esféricas. Por tanto, la única parte de $\psi(r,\theta,\phi)$ que no conocemos es la función radial $R(r)$.

La Ecuación (20.2) se puede reducir a una ecuación radial del siguiente modo. Sustituyendo la función producto $\psi(r,\theta,\phi)=R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ en la Ecuación (20.2), y simplificando las partes no afectadas por la derivación parcial de cada término, obtenemos

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e r^2}\Theta(\theta)\Phi(\phi)\frac{d}{dr}\left[r^2\frac{d\,R(r)}{dr}\right]+\frac{1}{2m_e r^2}R(r)\hat{l}^2\Theta(\theta)\Phi(\phi)-\Theta(\theta)\Phi(\phi)\left[\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]R(r)=E\,R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (20.4)$$

donde el operador $\hat{l}^2$ se ha definido en la Sección 18.4. Pero sabemos que $\hat{l}^2\Theta(\theta)\Phi(\phi)=\hbar^2 l(l+1)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$. Poniendo este resultado en la Ecuación (20.4), y cancelando el producto $\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ que aparece en cada término, se obtiene una ecuación diferencial para R(r):

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e r^2}\frac{d}{dr}\left[r^2\frac{dR(r)}{dr}\right]+\left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]R(r)=ER(r) \quad (20.5)$$

Antes de continuar, resumiremos la discusión precedente. La ecuación de Schrödinger se ha formulado para el átomo de hidrógeno. Difiere del problema del rotor rígido, donde r tiene un valor fijo, en que el potencial no es cero; en lugar de ello, depende inversamente de r. Debido a que el potencial no depende de las coordenadas angulares, las soluciones de la ecuación de Schrödinger para θ y ϕ serán las mismas que las obtenidas para el rotor rígido, donde r se fijó a un valor constante que es el apropiado para una molécula diatómica con un enlace rígido. Para la distancia electrón–protón en el átomo de hidrógeno, esto es, claramente inapropiado y la función de onda dependerá de r. Hemos sido capaces de separar la dependencia de la función de onda de la coordenada radial, r, de la de los ángulos θ y ϕ. Ahora centraremos la atención en los valores propios y las funciones propias de la Ecuación (20.5).

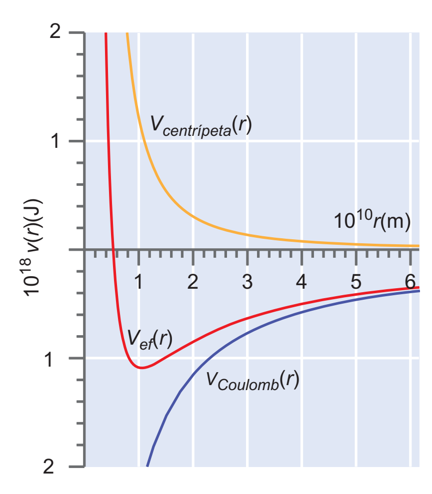


FIGURA 20.1
Se representan las contribuciones individuales al potencial efectivo y su suma, en función de la distancia. Se usa el potencial centrípeto para $l = 1$; los valores mayores de l hacen más repulsivo el potencial efectivo a r pequeña.

Nótese que el segundo término del primer miembro de la Ecuación (20.5) se puede ver como un **potencial efectivo**, $V_{ef}(r)$. Se ha construido con el **potencial centrípeto**, que varía con $+1/r^2$, y el potencial de Coulomb, que varía con $-1/r$:

$$V_{ef}\,(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e\, r^2} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{20.6}$$

Cada uno de los términos que contribuye a $V_{ef}(r)$ y su suma se representa gráficamente en función de la distancia en la Figura 20.1.

Debido a que el primer término es repulsivo y varía con r más rápidamente que el potencial de Coulomb, domina a todas las distancias si $l \neq 0$. Ambos términos tienden a cero para valores grandes de r. El potencial resultante es repulsivo a cortas distancias, para $l > 0$ y es más repulsivo cuanto mayor es el valor de l. El resultado neto de este potencial centrípeto repulsivo es que fuerza a los electrones a orbitales con $l > 0$ (en orden creciente, los electrones p, d y f) más lejos del núcleo que los electrones s para los que $l = 0$.

20.3 Valores propios y funciones propias de la energía total

La Ecuación (20.5) se puede resolver usando los métodos matemáticos estándar, de forma que nos ocupamos sólo de los resultados. Nótese que la energía, E, sólo aparece en la ecuación radial y no en la ecuación angular. Debido a que sólo está implicada una variable en esta ecuación, se espera que la energía dependa de un único número cuántico. La condición de cuantización que resulta de la restricción de que $R(r)$ se comporte bien para valores grandes de r [$R(r) \to 0$ cuando $r \to \infty$] es

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\,\varepsilon_0^2 h^2 n^2}, \text{ donde } n = 1, 2, 3, 4, \ldots \tag{20.7}$$

Esta fórmula se simplifica, usualmente, combinando las diferentes constantes en la forma $a_0 = \varepsilon_0 h^2 / \pi m_e e^2$. La cantidad a_0 tiene el valor 0.529 Å y se denomina **radio de Bohr**. El uso de esta definición da lugar a la siguiente fórmula:

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0 n^2} = -\frac{2.179\times10^{-18}\text{ J}}{n^2} = -\frac{13.60\text{ eV}}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, 4, \ldots \tag{20.8}$$

Nótese que E_n tiende a cero cuando $n \to \infty$. Como hicimos notar, el cero de energía es una cuestión de convención en lugar de ser una cantidad que se pueda determinar. Cuando n tiende a infinito, el electrón está cada vez más lejos del núcleo y el cero de energía corresponde al electrón a una separación infinita de los núcleos. Todas las energías negativas corresponden a estados enlazantes del electrón en el potencial de Coulomb.

Como hemos hecho previamente para la partícula en la caja y el oscilador armónico, se pueden sobreimponer los valores propios de la energía en un diagrama de energía potencial, como el de la Figura 20.2. El potencial forma una "caja" que actúa para confinar la partícula. Esta caja tiene una forma peculiar que es infinitamente profunda en el centro del átomo y la profundidad disminuye inversamente con la distancia al protón. La Figura 20.2 muestra que los dos niveles de energía más bajos tienen una separación apreciable en energía y que la separación para los niveles de energía adyacentes llega a ser rápidamente más pequeña, conforme $n \to \infty$. Todos los estados para los que $5 < n < \infty$ tienen energías en el estrecho intervalo de $\sim -1 \times 10^{-19}$ J a cero. Pese a que esto parece extraño al principio, es de esperar basándonos en los resultados de la partícula en la caja. Debido a la forma del potencial, la caja del átomo de H es muy estrecha para los primeros estados propios de energía, pero llega a ser muy amplia para n grande. La fórmula de la partícula en la caja [Ecuación (15.17)] predice que el espaciado de energía varía con la inversa del cuadrado de la longitud de la caja. Esta es la tendencia que se puede ver en la Figura

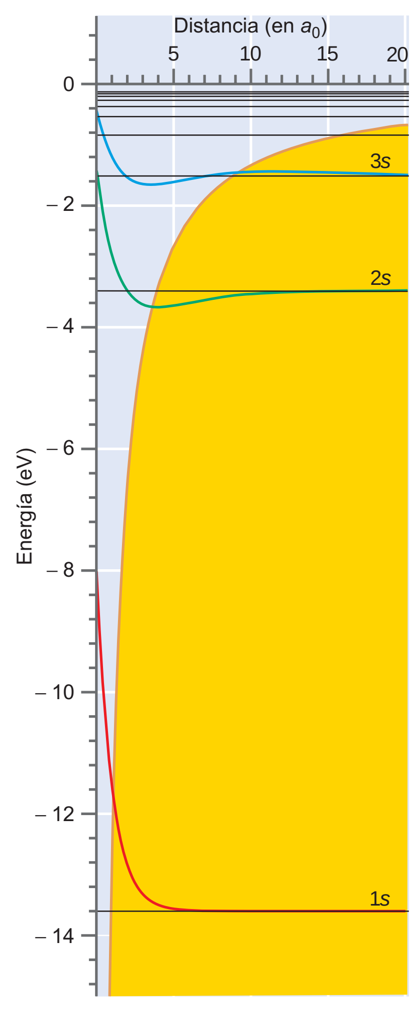


FIGURA 20.2
Se muestra la frontera de la región prohibida clásicamente, en amarillo, con el potencial de Coulomb, junto con E_n para $n = 1$ hasta $n = 10$ y las funciones de onda 1s, 2s y 3s .

20.2. Nótese también que las funciones de onda penetran en la región prohibida clásicamente, al igual que ocurre en la partícula en una caja de profundidad finita y en el oscilador armónico.

Pese a que la energía depende de un único número cuántico, n, las funciones propias $\psi(r,\theta,\phi)$ están asociadas a tres números cuánticos, debido a las tres condiciones límite que derivan del problema tridimensional. Los otros dos números cuánticos son l y m_l, que provienen de las coordenadas angulares. Al igual que en el rotor rígido, esos números cuánticos no son independientes. Sus relaciones están dadas por

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, 4, \ldots \\ l &= 0, 1, 2, 3, \ldots, n-1 \\ m_l &= 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots \pm l \end{aligned} \tag{20.9}$$

La relación entre l y m_l se discutió en la Sección 18.5. Pese a que aquí no presentamos una justificación de la relación entre n y l, todas las condiciones de la Ecuación (20.9) emergen naturalmente de las condiciones límite para la resolución de las ecuaciones diferenciales.

Las funciones radiales, $R(r)$, son productos de una función exponencial por una polinómica en las variables adimensionales r/a_0. Sus formas funcionales dependen de los números cuánticos n y l. Las primeras funciones $R_{nl}(r)$ son las siguientes:

$$n=1,\ l=0 \quad R_{10}(r) = 2\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-r/a_0}$$

$$n=2,\ l=0 \quad R_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{8}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$$

$$n=2,\ l=1 \quad R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{24}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$$

$$n=3,\ l=0 \quad R_{30}(r) = \frac{2}{81\sqrt{3}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(27-18\frac{r}{a_0}+2\frac{r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$$

$$n=3,\ l=1 \quad R_{31}(r) = \frac{1}{9\sqrt{6}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(6\frac{r}{a_0}-\frac{r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$$

$$n=3,\ l=2 \quad R_{32}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0}$$

Para formar las funciones propias del átomo de hidrógeno, combinamos $R_{nl}(r)$ con los armónicos esféricos y damos a continuación las primeras de la serie infinita de funciones de onda $\psi(r,\theta,\phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ del átomo de hidrógeno. Nótese que, en general, las funciones propias dependen de r, θ y ϕ , pero no son funciones de θ y ϕ para $l = 0$. Los números cuánticos se asocian a las funciones propias usando la notación ψ_{nlm_l}:

$$n=1,\ l=0,\ m_l=0 \qquad \psi_{100}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-r/a_0}$$

$$n=2,\ l=0,\ m_l=0 \qquad \psi_{200}(r) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$$

$$n=2,\ l=1,\ m_l=0 \qquad \psi_{210}(r,\theta,\phi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}\cos\theta$$

$$n=2,\ l=1,\ m_l=\pm 1 \qquad \psi_{21\pm 1}(r,\theta,\phi) = \frac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}\operatorname{sen}\theta\, e^{\pm i\phi}$$

$n=3,\ l=0,\ m_l=0$	$\psi_{300}(r)=\dfrac{1}{81\sqrt{3\pi}}\left(\dfrac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(27-18\dfrac{r}{a_0}+2\dfrac{r^2}{a_0^2}\right)e^{-r/3a_0}$
$n=3,\ l=1,\ m_l=0$	$\psi_{310}(r,\theta,\phi)=\dfrac{1}{81}\left(\dfrac{2}{\pi}\right)^{1/2}\left(\dfrac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(6\dfrac{r}{a_0}-\dfrac{r^2}{a_0^2}\right)e^{-r/3a_0}\cos\theta$
$n=3,\ l=1,\ m_l=\pm1$	$\psi_{31\pm1}(r,\theta,\phi)=\dfrac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\dfrac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(6\dfrac{r}{a_0}-\dfrac{r^2}{a_0^2}\right)e^{-r/3a_0}\,\text{sen}\,\theta\, e^{\pm i\phi}$
$n=3,\ l=2,\ m_l=0$	$\psi_{320}(r,\theta,\phi)=\dfrac{1}{81\sqrt{6\pi}}\left(\dfrac{1}{a_0}\right)^{3/2}\dfrac{r^2}{a_0^2}e^{-r/3a_0}\left(3\cos^2\theta-1\right)$
$n=3,\ l=2,\ m_l=\pm1$	$\psi_{32\pm1}(r,\theta,\phi)=\dfrac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\dfrac{1}{a_0}\right)^{3/2}\dfrac{r^2}{a_0^2}e^{-r/3a_0}\,\text{sen}\,\theta\cos\theta\, e^{\pm i\phi}$
$n=3,\ l=2,\ m_l=\pm2$	$\psi_{32\pm2}(r,\theta,\phi)=\dfrac{1}{162\sqrt{\pi}}\left(\dfrac{1}{a_0}\right)^{3/2}\dfrac{r^2}{a_0^2}e^{-r/3a_0}\,\text{sen}^2\,\theta\, e^{\pm 2i\phi}$

Estas funciones se refieren como funciones propias del átomo de H y como **orbitales** del átomo de H. Una notación taquigráfica para los números cuánticos es dar el valor numérico de n seguido por un símbolo que indica los valores de l y m_l. Las letras s, p, d, y f se usan para denotar $l = 0$, 1, 2 y 3, respectivamente y $\psi_{100}(r)$ se denomina orbital o función de onda 1s y las tres funciones con $n = 2$ y $l = 1$ se denominan orbitales 2p. Las funciones de onda son funciones reales cuando $m_l = 0$, y en cualquier otro caso son funciones complejas. Las partes angular y radial de las funciones de onda tienen nodos que se discutirán con detalle en este capítulo. Estas funciones se han normalizado manteniendo la asociación entre densidad de probabilidad y $\psi(r,\theta,\phi)$ establecida en el primer postulado (*véase* el Capítulo 14).

PROBLEMA EJEMPLO 20.1

Normalizar las funciones $e^{-r/2a_0}$ y $(r/a_0)e^{-r/2a_0}\,\text{sen}\,\theta e^{+i\phi}$ en coordenadas esféricas tridimensionales.

Solución

En general, una función de onda $\psi(\tau)$ se normaliza multiplicándola por una constante N definida por $N^2\int\psi^*(\tau)\psi(\tau)\,d\tau=1$. En coordenadas esféricas tridimensionales, $d\tau=r^2\,\text{sen}\,\theta\,dr\,d\theta\,d\phi$, como se discute en la Sección 13.6. La integral de normalización será $N^2\int_0^{\pi}\text{sen}\,\theta\,d\theta\int_0^{2\pi}d\phi\int_0^{\infty}\psi^*(r,\theta,\phi)\psi(r,\theta,\phi)r^2\,dr=1$.

Para la primera función,

$$N^2\int_0^{\pi}\text{sen}\,\theta\,d\theta\int_0^{2\pi}d\phi\int_0^{\infty}e^{-r/2a_0}\,e^{-r/2a_0}r^2\,dr=1$$

Usamos la integral estándar

$$\int_0^{\infty}x^n e^{-ax}\,dx=\frac{n!}{a^{n+1}}$$

Integrando sobre los ángulos υ y ϕ, tenemos $4\pi N^2\int_0^{\infty}e^{-r/2a_0}\,e^{-r/2a_0}r^2\,dr=1$. Evaluando la integral para r,

$$4\pi N^2\frac{2!}{1/a_0^3}=1 \quad \text{o} \quad N=\frac{1}{2\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}$$

Para la segunda función,

$$N^2\int_0^{\pi}\text{sen}\,\theta d\theta\int_0^{2\pi}d\phi\int_0^{\infty}\left(\frac{r}{a_0}e^{-r/2a_0}\text{sen}\,\theta e^{-i\phi}\right)\left(\frac{r}{a_0}e^{-r/2a_0}\text{sen}\,\theta e^{+i\phi}\right)r^2\,dr=1$$

que se simplifica para dar

$$N^2\int_0^{\pi}\text{sen}^3\,\theta d\theta\int_0^{2\pi}d\phi\int_0^{\infty}\left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/a_0}\,r^2\,dr=1$$

Integrando para los ángulos θ y ϕ y usando $\int_0^{\pi}\text{sen}^3\theta d\theta=4/3$, tenemos

$$\frac{8\pi}{3}N^2\int_0^{\infty}\left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/a_0}\,r^2\,dr=1$$

Usando la misma integral estándar que en la primera parte del problema,

$$\frac{8\pi}{3}N^2\frac{1}{a_0^2}\left(\frac{4!}{1/a_0^5}\right)=1 \quad \text{o} \quad N=\frac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}$$

Cada función propia de las dadas aquí describe un estado separado del átomo de hidrógeno. Sin embargo, como hemos visto, la energía depende solamente del número cuántico n. Por tanto, todos los estados con el mismo valor de n, pero diferentes valores de l y m_l, tienen la misma energía y decimos que los niveles de energía están degenerados. Usando las fórmulas dadas en la Ecuación (20.9), podemos ver que la degeneración de un nivel dado es n^2. Por tanto, el nivel $n = 2$ tiene una degeneración de cuatro y el nivel $n = 3$ tiene una degeneración de nueve.

La parte angular de cada una de las funciones propias de la energía total del átomo de hidrógeno es la función armónica esférica. Como se discutió en la Sección 18.8, estas funciones son complejas salvo $m_l = 0$. Para facilitar la confección de las gráficas, es útil formar combinaciones de aquellos orbitales del hidrógeno $\psi_{nlm_l}(r,\theta,\phi)$ para los que $m_l \neq 0$ son funciones reales de r, υ y ϕ . Como se discutió en la Sección 18.5, esto se hace formando combinaciones lineales de $\psi_{nlm_l}(r,\theta,\phi)$ y $\psi_{nl-m_l}(r,\theta,\phi)$. Se muestran aquí las primeras de esas combinaciones que dan lugar a los orbitales $2p$, $3p$ y $3d$:

$$\psi_{2p_x}(r,\upsilon,\phi)=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\frac{r}{a_0}e^{-r/2a_0}\,\text{sen}\,\upsilon\cos\phi$$

$$\psi_{2p_y}(r,\upsilon,\phi)=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\frac{r}{a_0}e^{-r/2a_0}\,\text{sen}\upsilon\,\text{sen}\phi$$

$$\psi_{2p_z}(r,\upsilon,\phi)=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\frac{r}{a_0}e^{-r/2a_0}\cos\upsilon$$

$$\psi_{3p_x}(r,\upsilon,\phi)=\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(6\frac{r}{a_0}-\frac{r^2}{a_0^2}\right)e^{-r/3a_0}\,\text{sen}\,\upsilon\cos\phi$$

$$\psi_{3p_y}(r,\upsilon,\phi)=\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(6\frac{r}{a_0}-\frac{r^2}{a_0^2}\right)e^{-r/3a_0}\,\text{sen}\upsilon\,\text{sen}\phi$$

$$\psi_{3p_z}(r,\theta,\phi)=\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(6\frac{r}{a_0}-\frac{r^2}{a_0^2}\right)e^{-r/3a_0}\cos\theta$$

$$\psi_{2p_x}(r,\upsilon,\phi)=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\frac{r}{a_0}e^{-r/2a_0}\operatorname{sen}\upsilon\cos\phi$$

$$\psi_{2p_y}(r,\upsilon,\phi)=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\frac{r}{a_0}e^{-r/2a_0}\operatorname{sen}\upsilon\operatorname{sen}\phi$$

$$\psi_{2p_z}(r,\upsilon,\phi)=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\frac{r}{a_0}e^{-r/2a_0}\cos\upsilon$$

$$\psi_{3p_x}(r,\upsilon,\phi)=\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(6\frac{r}{a_0}-\frac{r^2}{a_0^2}\right)e^{-r/3a_0}\operatorname{sen}\upsilon\cos\phi$$

$$\psi_{3p_y}(r,\upsilon,\phi)=\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(6\frac{r}{a_0}-\frac{r^2}{a_0^2}\right)e^{-r/3a_0}\operatorname{sen}\upsilon\operatorname{sen}\phi$$

¿Cuándo es apropiado usar estas funciones en lugar de las complejas $\psi_{nlm_l}(r)$? Las funciones reales son más útiles para visualizar los enlaces químicos, de forma que las usaremos habitualmente a lo largo de este libro. Sin embargo, ambas representaciones son útiles para diferentes aplicaciones y hacemos notar que pese a que las funciones reales son funciones propias de $\hat{H}$ y $\hat{l}^2$, no son funciones propias de $\hat{l}_z$.

El reto que le pusimos a la Mecáncia Cuántica al comienzo de este capítulo fue proporcionar una explicación de la estabilidad de los átomos. Al comprobar que hay una serie de funciones propias y valores propios de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un sistema que consta de un protón y un electrón, hemos demostrado que hay estados cuya energía es independiente del tiempo. Debido a que los valores propios de la energía son todos números negativos, estos estados son más estables que el estado de referencia de energía cero que le corresponde al protón y al electrón separados una distancia infinita. Como $n \geq 1$, la energía no puede tender a $-\infty$, que corresponde al electrón cuando cae sobre el núcleo. Estos resultados muestran que cuando se tiene en cuenta la naturaleza ondulatoria del electrón, el átomo de H es estable.

Como ocurre con cualquier nueva teoría, el verdadero test es la consistencia con los datos experimentales. Pese a que las funciones de onda no son directamente observables, sabemos que las líneas espectrales de la lámpara de arco de hidrógeno, medidas a principios de 1885 deben implicar transiciones entre dos estados estables del átomo de hidrógeno. Por tanto, las frecuencias medidas en los espectros de emisión por los primeros experimentalistas deben venir dadas por

$$\nu=\frac{1}{h}(E_{inicial}-E_{final}) \tag{20.10}$$

En un tratamiento más exacto, el origen del sistema de coordenadas para describir el átomo de H se sitúa en el centro de masas en lugar de en la posición del protón. Usando las Ecuaciones (20.7) con la masa reducida del átomo en lugar de m_e y (20.10), la teoría cuántica predice que las frecuencias de todas las líneas espectrales vienen dadas por

$$\nu=\frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2h^3}\left(\frac{1}{n_{inicial}^2}-\frac{1}{n_{final}^2}\right) \tag{20.11}$$

donde μ es la masa reducida del átomo. Los espectroscopistas dan corrientemente las líneas espectrales en unidades de números de onda. En lugar de dar valores de ν, usan las unidades $\tilde{\nu}=\nu/c=1/\lambda$. La combinación de constantes $m_e e^4/8\varepsilon_0^2h^3c$ se denomina **constante de Rydberg**. Tiene unidades de energía y es igual a 2.180×10^{-18} J, que corresponde a 109,737 cm^{-1}. La masa reducida del H es 0.05% mayor que m_e.

La Ecuación (20.11) predice cuantitativamente todas las líneas espectrales observadas del átomo de hidrógeno. También predice correctamente los desplazamientos muy pequeños de

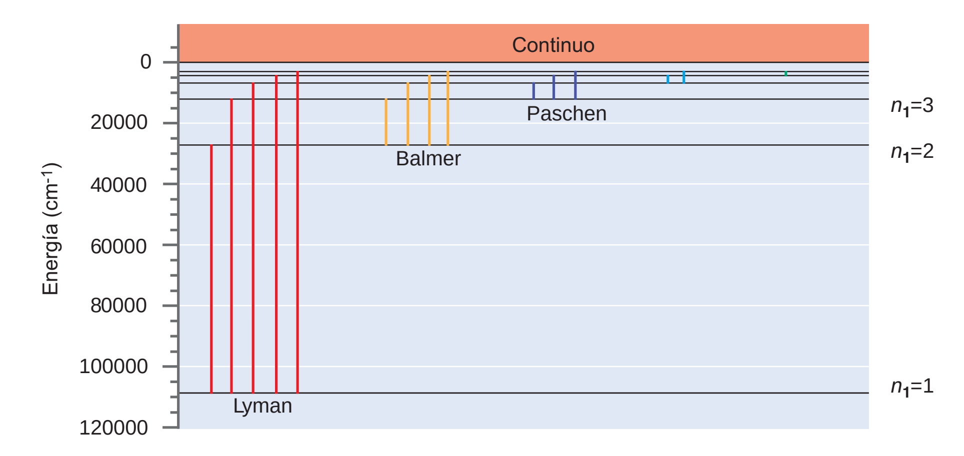


FIGURA 20.3
Diagrama de niveles de energía del átomo de hidrógeno mostrando las transiciones permitidas para $n < 6$. Como para $E > 0$, los niveles de energía son continuos, el espectro de absorción será continuo por encima de una energía que depende del valor inicial de n. Las diferentes series de transiciones se denominan en honor de los científicos que primero las investigaron.

frecuencia observados en los isótopos del hidrógeno, que tienen masas reducidas ligeramente diferentes. El acuerdo entre teoría y experimento demuestra que el modelo mecanocuántico del átomo de hidrógeno es válido y preciso. En el Capítulo 22 discutiremos las reglas de selección para las transiciones entre estados electrónicos de átomos. En la Figura 20.3 se muestran algunas de esas transiciones sobreimpuestas a los niveles de energía.

PROBLEMA EJEMPLO 20.2

Consideremos un estado excitado del átomo de H con el electrón en el orbital 2s.

a. ¿Es la función de onda que describe este estado,

$$\psi_{200}(r) = \frac{1}{\sqrt{32\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)e^{-r/2a_0}$$

función propia de la energía cinética? ¿De la energía potencial?

b. Calcular los valores medios de las energías cinética y potencial de un átomo, descritas por esta función de onda.

Solución

a. Sabemos que esta función es función propia del operador energía total, porque es una solución de la ecuación de Schrödinger. Podemos demostrar que el operador energía total no conmuta ni con el operador energía cinética ni con el operador energía potencial, extendiendo la discusión del Problema Ejemplo 20.1. Por tanto, esta función de onda no puede ser una función propia de ninguno de esos operadores.

b. El valor medio de la energía cinética viene dado por

$$\langle E_{cinética}\rangle = \int \psi^*(\tau)\hat{E}_{cinética}\psi(\tau)\,d\tau$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{32\pi a_0^3}\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi}\operatorname{sen}\theta\, d\theta \int_0^{\infty}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)e^{-r/2a_0}\left(\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left[r^2\frac{d}{dr}\left\{\left(2-\frac{r}{a_0}\right)e^{-r/2a_0}\right\}\right]\right)r^2\,dr$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{8a_0^3}\int_0^{\infty}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)e^{-r/2a_0}\left(-\frac{e^{-r/2a_0}}{4a_0^3 r}\right)\left(16a_0^2-10a_0 r+r^2\right)r^2\,dr$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{8a_0^3}\left(\frac{9}{a_0^2}\int_0^{\infty} r^2 e^{-r/a_0} - \frac{8}{a_0}\int_0^{\infty} r\,e^{-r/a_0} - \frac{3}{a_0^3}\int_0^{\infty} r^3 e^{-r/a_0} + \frac{1}{4a_0^4}\int_0^{\infty} r^4 e^{-r/a_0}\right)$$

Usamos la integral estándar, $\int_0^{\infty} x^n e^{-ax}\,dx = n!/a^{n+1}$:

$$\langle E_{cinética}\rangle = \hbar^2/8\mu a_0^2$$

Usando la relación $a_0 = \varepsilon_0 h^2 / \pi m_e e^2$,

$$\langle E_{cinética} \rangle = \frac{e^2}{32\,\pi\varepsilon_0 a_0} = -E_n, \text{ para } n = 2$$

La energía potencial media viene dada por

$$\langle E_{potencial} \rangle = \int \psi^*(\tau)\hat{E}_{potencial}\psi(\tau)\,d\tau$$

$$= -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{32\pi a_0^3}\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \text{sen}\,\theta d\theta \int_0^{\infty} \left[\left(2-\frac{r}{a_0}\right)e^{-r/2a_0}\right]\left(\frac{1}{r}\right)\left[\left(2-\frac{r}{a_0}\right)e^{-r/2a_0}\right] r^2\,dr$$

$$= -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{8a_0^3}\left(4\int_0^{\infty} r\,e^{-r/a_0}\,dr - \frac{4}{a_0}\int_0^{\infty} r^2 e^{-r/a_0}\,dr + \frac{1}{a_0^2}\int_0^{\infty} r^3\,e^{-r/a_0}\,dr\right)$$

$$= -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{8a_0^3}\left(2a_0^2\right)$$

$$= -\frac{e^2}{16\pi\varepsilon_0 a_0} = 2E_n \text{ para } n = 2$$

Vemos que $\langle E_{potencial} \rangle = 2\langle E_{total} \rangle$ y $\langle E_{potencial} \rangle = -2\langle E_{cinética} \rangle$. La relación entre la energía cinética y la potencial es un ejemplo concreto del **teorema del virial**, y es válido para cualquier sistema en el que el potencial sea culombiano.

20.4 Orbitales del átomo de hidrógeno

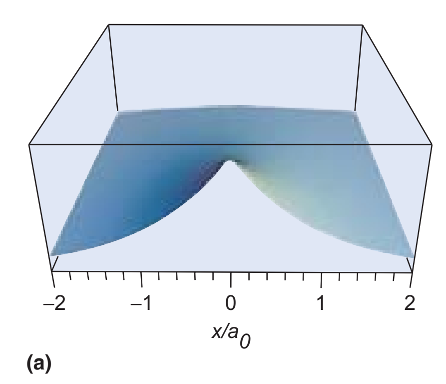
Ahora volvemos a las funciones propias de la energía total (u orbitales) del átomo de hidrógeno. ¿Qué podemos conseguir con ello? Recordemos el modelo de capas del átomo de la primitiva mecánica cuántica, propuesto por Niels Bohr. Describió los electrones orbitando alrededor del núcleo y asoció las órbitas de radio pequeño con energías más negativas. Estaban permitidas sólo ciertas órbitas, lo que daba lugar a un espectro discreto de energía. Este modelo se descartó porque definir las órbitas exactamente es inconsistente con el principio de incertidumbre de Heisenberg. El modelo postulado por Schrödinger y otros pioneros de la teoría cuántica sustituyeron el conocimiento de la posición del electrón en el átomo de hidrógeno por el conocimiento de la probabilidad de encontrarlo en un pequeño elemento de volumen en una posición específica. Como hemos visto al considerar la partícula en la caja y el oscilador armónico, esta probabilidad es proporcional a $\psi^*(r,\theta,\phi)\psi(r,\theta,\phi)\,d\tau$.

¿En qué grado se parece la solución mecanocuántica exacta al modelo de capas? Para responder a esta cuestión, se debe extraer información de los orbitales del átomo de H. Con este propósito introducimos un nuevo concepto, la función de distribución radial. Comenzamos nuestra discusión centrándonos en las funciones de onda $\psi_{nlm_l}(r,\theta,\phi)$. A continuación discutiremos qué podemos aprender sobre la probabilidad de encontrar al electrón en una región particular del espacio, $\psi^2_{nlm_l}(r,\theta,\phi)\,r^2\,\text{sen}\,\theta\,dr\,d\theta\,d\phi$. Finalmente, definiremos la función de distribución radial y miraremos las semejanzas y diferencias entre los modelos mecanocuàntico y de capas del átomo de hidrógeno.

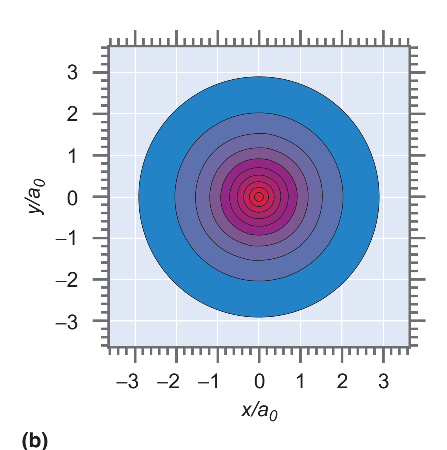
El primer paso es mirar la función de onda del estado fundamental (estado de energía más baja) del átomo de hidrógeno, y encontrar una buena forma de visualizar esta función. Como

$$\psi_{100}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-r/a_0}$$

es una función de tres coordenadas espaciales x, y y z, necesitamos un espacio de cuatro dimensiones para representar ψ_{100} en función de todas sus variables. Como no se dispone realmente de un espacio tal, el número de variables hay que reducirlo. La dimensionalidad de la representación se puede reducir evaluando $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ en uno de los planos x–y, x–z o y–z haciendo la tercera coordenada igual a cero. Se muestran tres formas usuales de describir $\psi_{100}(r)$ en las Figuras 20.4 a 20.6. En la Figura 20.4a, se muestra en perspectiva una gráfica tridimensional de $\psi_{100}(r)$ evaluada en el semiplano x–y ($z = 0$, $y \geq 0$). Pese a que es



(a)



(b)

FIGURA 20.4
(a)Una perspectiva 3D y (b) gráfica de contorno de $\psi_{100}(r)$. Los contornos rojos y azules corresponden a los valores más positivos y menos positivos de la función de onda, respectivamente.

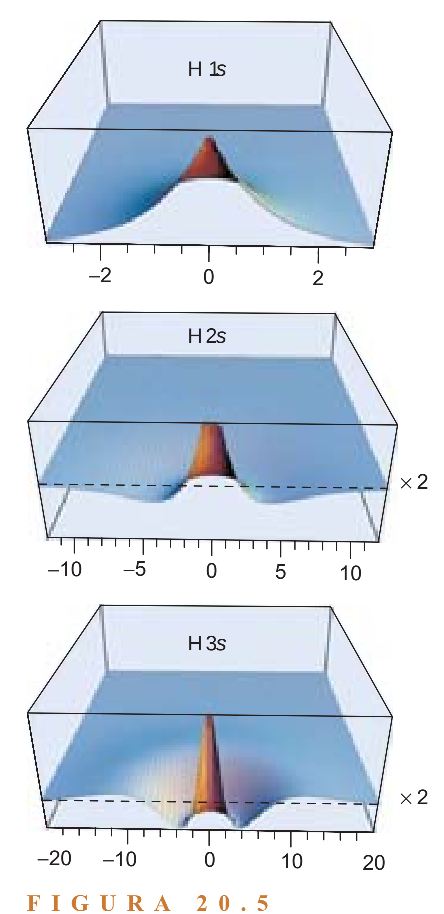


FIGURA 20.5
Gráfica con perspectiva tridimensional de los orbitales 1*s*, 2*s* y 3*s*. Las líneas de trazos indican el cero de amplitud para las funciones de onda. "× 2" se refiere al hecho de que la amplitud de la función de onda se ha multiplicado por 2 para hacer visible el máximo subsidiario.

difícil extraer información cuantitativa de la gráfica directamente permite una buena visualización de la función. Vemos, claramente, que la función de onda tiene su valor máximo en $r = 0$ (la posición nuclear) y disminuye rápidamente cuando aumenta la distancia al núcleo.

En la gráfica de contorno que se muestra en la Figura 20.4b se da información más cuantitativa en la que se evalúa $\psi_{100}(r)$ en el plano *x–y* desde una posición ventajosa en el eje *z*. En este caso, el contorno más externo representa el 10% del valor máximo y los contornos sucesivos están espaciados por intervalos iguales. El relleno indica también el valor de la función, representando con rojo y azul los valores alto y bajo, respectivamente. Esta forma de describir $\psi_{100}(r)$ es más cuantitativa que la de la Figura 20.4a porque podemos reconocer que los contornos de amplitud constante son círculos y que el espaciado del contorno se hace menor conforme *r* tiende a cero. Una tercera representación útil es mostrar el valor de la función con dos variables iguales a cero. Esto representa un corte de $\psi_{100}(r)$ en un plano perpendicular al plano *x–y*. Debido a que ψ_{100} es independiente de las coordenadas angulares, se obtiene el mismo resultado para todos los planos que contienen al eje z . Como veremos después, esto sólo es cierto para los orbitales en los que $l = 0$. Esta forma de describir $\psi_{100}(r)$ se muestra en la cara frontal de la gráfica 3D de la Figura 20.4a y en las Figuras 20.5 y 20.9. Todas esas representaciones gráficas contienen exactamente la misma información.

Como $\psi_{100}(r)$ es función de una única variable, *r*, la función se puede representar directamente. Sin embargo, es importante tener en mente que *r* es una función tridimensional de *x*, *y* y *z*. Para $l = 0$, la función de onda no depende de θ y ϕ . Para $l > 0$, la función de onda depende de θ y ϕ y una gráfica de la amplitud de la función de onda frente a *r* supone que θ y ϕ se mantienen constantes en valores que es preciso especificar. Esos valores, generalmente, corresponden a un máximo en la parte angular de la función de onda.

En la Figura 20.6, la amplitud de la función de onda radial, $R(r)$, se representa frente a *r*. ¿Qué podemos esperar tras haber resuelto los problemas de la partícula en la caja y el oscilador armónico? Debido a que las funciones propias de la ecuación de Schrödinger son ondas estacionarias, las soluciones serán funciones oscilantes que tienen nodos. No habrán nodos en el estado fundamental y el número de nodos aumentará conforme el número cuántico aumente.

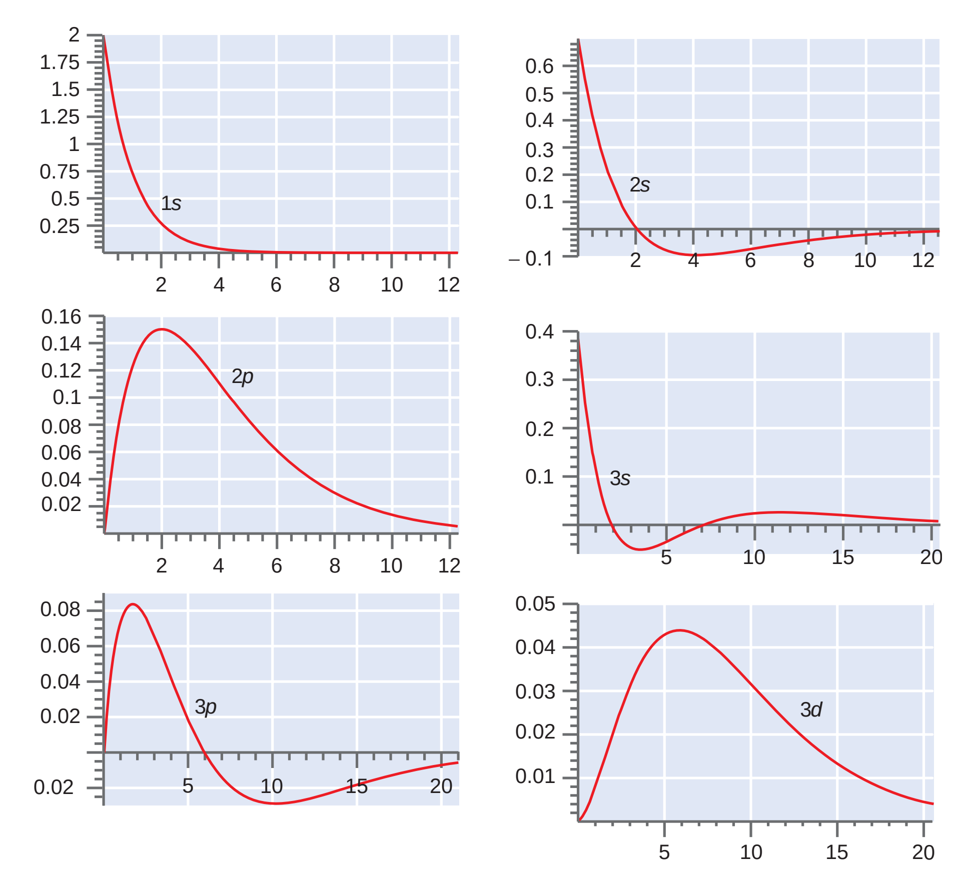


FIGURA 20.6
Representación de $a_0^{3/2}R(r)$ versus r/a_0 para los primeros orbitales atómicos de H.

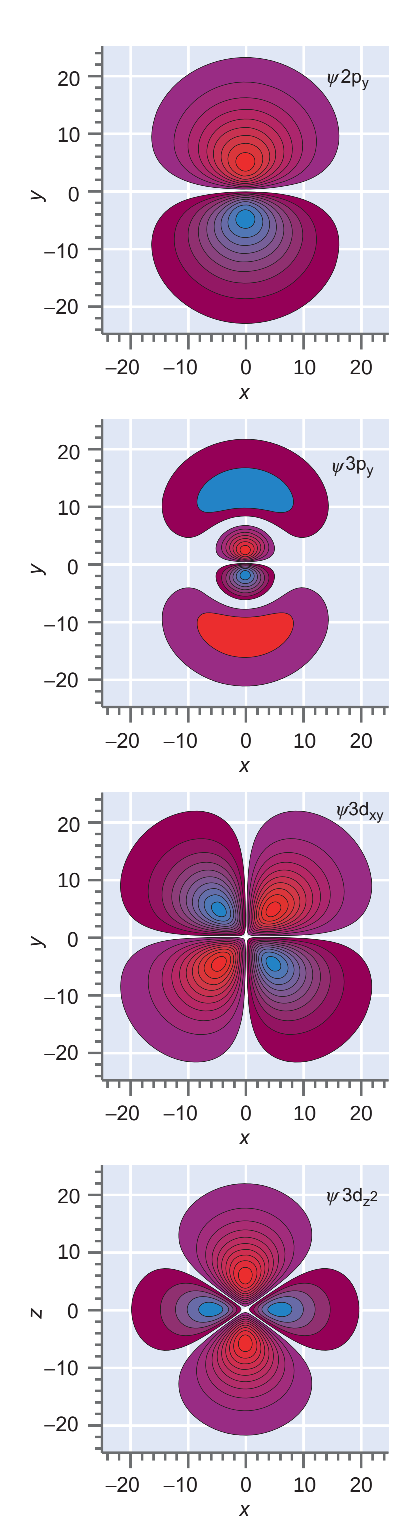


FIGURA 20.7
Gráficas de contorno para los orbitales indicados. Los colores rojo y azul indican los valores más positivo y menos positivo de la amplitud de la función, respectivamente. Las distancias están en unidades de a_0.

Primero consideremos las funciones propias con $l = 0$, a saber, los orbitales 1*s*, 2*s* y 3*s*. En la Figura 20.5, vemos claramente que ψ_{100} no tiene nodos, como es de esperar. Los orbitales 2*s* y 3*s* tienen uno y dos nodos, respectivamente. Debido a que estos nodos corresponden a valores constantes de *r*, son **superficies nodales** esféricas, en lugar de puntos nodales como los previamente obtenidos en los potenciales unidimensionales.

Ahora consideremos las fuciones propias con $l > 0$. ¿Cuál de las funciones 2*p* y 3*d* de la Figura 20.6 no tienen superficies nodales? Esto está relacionado con el hecho de que la función se representa para valores particulares de θ y ϕ . Para ver los nodos, hay que visualizar la parte angular de estas funciones propias.

Mientras que los orbitales *s,* simétricamente esféricos, se representan exactamente igual con las tres formas de gráficas descritas anteriormente, los orbitales *p* y *d* se pueden visualizar mejor con un gráfico de contorno, análogo al de la Figura 20.4b. En la Figura 20.7 se muestran los gráficos de contorno para las funciones de onda $2p_y$, $3p_y$, $3d_{xy}$ y $3d_{z^2}$. Esta nomenclatura se definió en la Sección 20.3. Podemos ver ahora que la función de onda $2p_y$ tiene un plano nodal definido por $y = 0$; sin embargo, aparece en la parte angular en lugar de en la parte radial de la función de onda. Puede demostrarse que la parte radial de las funciones propias de la energía tiene $n - l - 1$ superficies nodales, sin contar la del infinito. Hay *l* superficies nodales en la parte angular de las funciones propias de la energía, teniendo en total $n - 1$ nodos, como los obtenidos para la partícula en la caja y el oscilador armónico. Como podemos ver en la Figura 20.7, la función de onda $3p_y$ tiene una segunda superficie nodal además del plano nodal en $x = 0$. Este segundo nodo proviene de la parte radial de la función propia de la energía y es una superficie esférica. Los orbitales *d* tienen una estructura nodal más compleja que incluye esferas, planos y conos. El orbital $3d_{xy}$ tiene dos planos nodales que se cortan en el eje z. El orbital $3d_{z^2}$ tiene dos superficies nodales cónicas, cuyo eje de rotación es el eje *z*.

PROBLEMA EJEMPLO 20.3

Localize las superficies nodales en

$$\psi_{310}(r,\theta,\phi) = \frac{1}{81}\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(6\frac{r}{a_0} - \frac{r^2}{a_0^2}\right)e^{-r/3a_0}\cos\theta$$

Solución

Consideremos separadamente las superficies angular y radial. La parte angular, $\cos\theta$, es cero para $\theta = \pi/2$. En el espacio tridimensional, esto corresponde al plano $z = 0$.

La parte radial de la ecuación es cero para valores finitos de r/a_0 para $6(r/a_0 - r^2/a_0^2) = 0$.

Esto ocurre en $r = 0$ y en $r = 6a_0$. El primer valor es un punto en un espacio tridimensional y el segundo es una superficie esférica. Esta función de onda tiene un nodo angular y uno radial. En general, un orbital caracterizado por *n* y *l* tiene *l* nodos angulares y $n - l - 1$ nodos radiales.

20.5 La función de distribución de probabilidad radial

Para continuar la discusión de las semejanzas y diferencias entre los modelos mecanocuánticos y el de capas del átomo de hidrógeno, vamos a ver que información se puede obtener de $\psi^2_{nlm_l}(r,\theta,\phi)$, que es la densidad de probabilidad de encontrar el electrón en un punto particular del espacio. De nuevo consideramos los orbitales *s* y los *p* y *d* separadamente. Primero mostramos $\psi^2_{n00}(r,\theta,\phi)$ para n = 1, 2, y 3, en una gráfica 3D en la Figura 20.8. Se ven máximos subsidiarios además del máximo principal en $r = 0$. La Figura 20.9 muestra una gráfica de $R^2_{nlm_l}(r)$ en función de *r*.

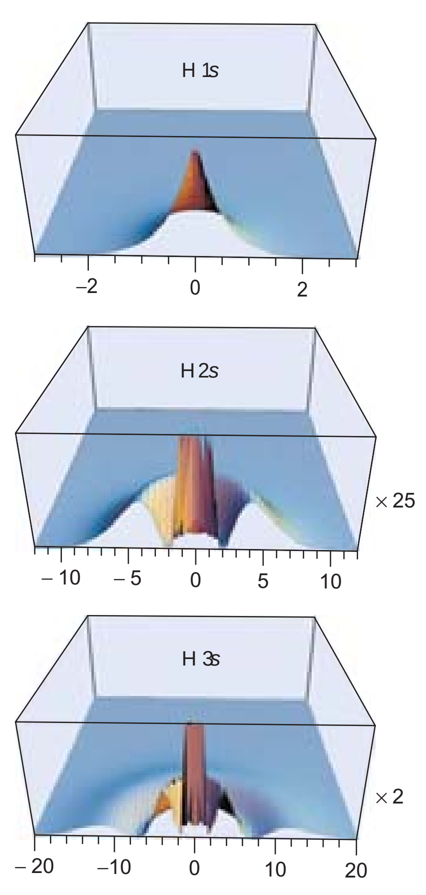


FIGURA 20.8
Gráfica de la perspectiva 3D del cuadrado de las funciones de onda, para los orbitales indicados. Los números sobre los ejes están en unidades de a_0. El "× 25" indica el hecho de que la amplitud de la función de onda se ha multiplicado por 25, para hacer visible el máximo subsidiario.

Ahora consideremos $\psi^2_{nlm_l}(r,\theta,\phi)$ para $l > 0$. Como es de esperar del efecto del potencial centrípeto (*véase* Figura 20.1), el electrón se ve impulsado hacia afuera del núcleo, de forma que $\psi^2_{nlm_l}(r,\theta,\phi)$ tiende a cero cuando r se aproxima a cero. Como con estos estados hay asociado un momento angular no nulo, $\psi^2_{nlm_l}(r,\theta,\phi)$ no es esféricamente simétrica. Todo esto tiene sentido en el marco de nuestra descripción de los orbitales p y d.

PROBLEMA EJEMPLO 20.4

a. ¿En qué punto tiene valor máximo la densidad de probabilidad para el electrón en un orbital 2s?
b. Suponga que el diámetro nuclear del H es 2×10^{-15} m. Usando esta suposición, calcule la probabilidad total de encontrar el electrón en el núcleo si ocupa el orbital 2s.

Solución

a. El punto en el que $\psi^*(\tau)\psi(\tau)d\tau$ y, por tanto, $\psi(\tau)$ tiene su valor más grande se obtiene a partir de la función de onda:

$$\psi_{200}(r) = \frac{1}{\sqrt{32\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)e^{-r/2a_0}$$

que tiene su máximo valor en $r = 0$, es decir el núcleo, como se ve en la Figura 20.6.

b. El resultado obtenido en la parte (a) parece no físico, pero es una consecuencia de la dualidad onda-partícula que describe los electrones. Realmente sólo es un problema si la probabilidad total de encontrar el electrón en el núcleo, es significativa.Esta probabilidad está dada por

$$P = \frac{1}{32\pi}\left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \operatorname{sen}\theta d\theta \int_0^{r_{núcleo}} r^2\left(2-\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/a_0}\, dr$$

Como $r_{núcleo} << a_0$, podemos evaluar el integrando suponiendo que $(2-r/a_0)^2\, e^{-r/a_0}$ es constante en el intervalo $0 \le r \le r_{núcleo}$:

$$P = \frac{1}{32\pi}\left(\frac{1}{a_0}\right)^3 4\pi\left[\left(2-\frac{r_{núcleo}}{a_0}\right)^2 e^{-r_{núcleo}/a_0}\right]\int_0^{r_{núcleo}} r^2\, dr$$

$$= \frac{1}{32\pi}\left(\frac{1}{a_0}\right)^3\left[\left(2-\frac{r_{núcleo}}{a_0}\right)^2 e^{-r_{núcleo}/a_0}\right]\frac{4\pi}{3} r^3_{núcleo}$$

Debido a que $2 - (r_{núcleo}/a_0) \approx 2$ y $e^{-r_{núcleo}/a_0} \approx 1$,

$$P = \frac{1}{6}\left(\frac{r_{núcleo}}{a_0}\right)^3 = 9.0\times10^{-15}$$

Debido a que esta probabilidad es despreciablemente pequeña, incluso considerando que la función de onda tiene su amplitud máxima en el núcleo, la probabilidad de encontrar el electrón en el núcleo es esencialmente nula.

En este punto, formulamos una pregunta diferente relacionada con la probabilidad. ¿Cuál es la distancia al núcleo más probable a la que se encontrará el electrón? Para los orbitales 1*s*, 2*s* y 3*s*, la densidad de probabilidad máxima está en el núcleo. Este resultado parece predecir que la órbita más probable para el electrón tien un radio nulo. Claramente, nos falta algo, porque este resultado es inconsistente con el modelo de capas. Nos dice que no estamos formulando la pregunta correctamente. La probabilidad calculada a partirde la densidad de probabilidad es correcta, pero da probabilidad de encontrar la partícula en la vecindad de un *punto particular*, para un r, θ y ϕ dados. ¿Por qué no es esta la información que estamos buscando? Imaginemos que conocemos un planeta que tiene una órbita circular y queremos determinar el radio. Si miramos justamente un punto de la superficie

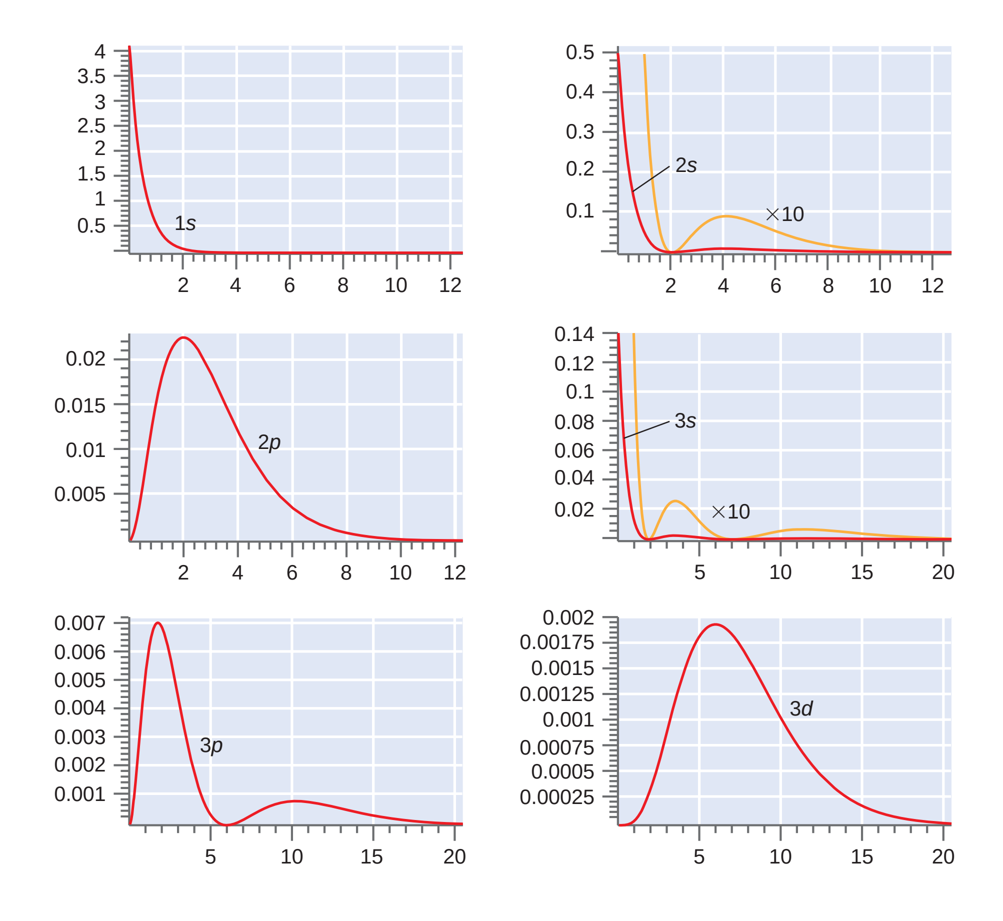


FIGURA 20.9
Gráfica de $a_0^3 R^2(r)$ versus r/a_0 para los primeros orbitales atómicos de H. Los números del eje horizontal están en unidades de a_0.

esférica de radio dado, es improbable que encontremos el planeta. Para determinar el radio de la órbita circular, necesitamos mirar todos los puntos de la superficie a la vez.

¿Cómo hacer esto para el átomo de hidrógeno? La cuestión que necesitamos responder es "¿Cual es la probabilidad de encontrar al electrón en un valor particular de *r*, independientemente de los valores de θ y ϕ?" Esta probabilidad se obtiene integrando la densidad de probabilidad $\psi^2_{nlm_l}(r,\theta,\phi)\, r^2 \operatorname{sen}\theta\, dr\, d\theta\, d\phi$ para todos los valores de θ y ϕ. Esto da la probabiliad de encontrar el electrón en una capa esférica de radio *r* y espesor *dr* en lugar de la probabilidad de encontrar el electrón cerca de un punto dado en la capa esférica de espesor *dr* con las coordenadas particulares r_0, θ_0, ϕ_0. Por ejemplo, para el orbital 1*s*, la probabilidad de encontrar el electrón en una capa esférica de radio *r* y espesor *dr* es

$$P(r)dr = \frac{1}{\pi a_0^3}\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \operatorname{sen}\theta\, d\theta\, r^2 e^{-2r/a_0}\, dr \qquad (20.12)$$
$$= \frac{4}{a_0^3} r^2 e^{-2r/a_0}\, dr$$

PROBLEMA EJEMPLO 20.5

Consideremos un estado excitado del átomo de hidrógeno en que el electrón está en el orbital 2*s*.

a. Calcule la probabilidad de encontrar el electrón en el volumen definido por

$$5.22\times10^{-10}\ \text{m} \le r \le 5.26\times10^{-10}\ \text{m},\quad \frac{\pi}{2}-0.01 \le \phi \le \frac{\pi}{2}+0.01,$$
$$\frac{\pi}{2}-0.01 \le \theta \le \frac{\pi}{2}+0.01$$

b. Calcule la probabilidad de encontrar el electrón en la capa esférica definida por

$$5.22 \times 10^{-10}\ \text{m} \le r \le 5.26 \times 10^{-10}\ \text{m}$$

Solución

a. Resolvemos la integral $\iiint \psi^*(r,\theta,\phi)\psi(r,\theta,\phi)\, r^2 \operatorname{sen}\theta\, dr\, d\theta\, d\phi$ numéricamente. El resultado es

$$P = \frac{1}{32\pi}\left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \int_{\frac{\pi}{2}-0.01}^{\frac{\pi}{2}+0.01} d\phi \int_{\frac{\pi}{2}-0.01}^{\frac{\pi}{2}+0.01} \operatorname{sen}\theta\, d\theta \int_{5.22\times10^{-10}}^{5.26\times10^{-10}} r^2\left(2-\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/a_0}\, dr$$

$$= (0.0099)(6.76\times10^{30})(0.020)(0.0199)(3.43\times10^{-33}) = 9.20\times10^{-8}$$

b. En este caso, integramos para todos los valores de los ángulos:

$$P = \frac{1}{32\pi}\left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \operatorname{sen}\theta\, d\theta \int_{5.22\times10^{-10}}^{5.26\times10^{-10}} r^2\left(2-\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/a_0}\, dr$$

$$= (0.0099)(6.76\times10^{30})4\pi(3.43\times10^{-33}) = 2.89\times10^{-3}$$

Esta probabilidad es mayor que la calculada en la parte (a) en un factor de 3.2×10^4 debido a que hemos integrado la densidad de probabilidad sobre la capa esférica global de espesor 4×10^{-12} m.

Debido a que la integración de la densidad de probabilidad para todos los ángulos θ y ϕ cuantifica el promedio de $\psi(r,\theta,\phi)^2$ para todos los ángulos, es más significativo para los orbitales *s* cuyas amplitudes son independientes de las coordenadas angulares. Sin embargo, para llegar a una definición uniforme para todos los orbitales independientemente de sus valores de *l*, se define una nueva función que se denomina **función de distribución radial**, $P(r)$, en términos de la función radial, $R(r)$:

$$P(r)\, dr = r^2[R(r)]^2\, dr \tag{20.13}$$

La distribución radial es la función de probabilidad para determinar el radio más probable donde encontrar el electrón en un orbital dado. Es muy importante comprender la diferencia entre la función de distribución radial, $P(r)\, dr$ y la densidad de probabilidad, $\psi^*(r)\psi(r)\, r^2 \operatorname{sen}\theta\, dr\, d\theta\, d\phi$, para darle sentido a las funciones de onda del átomo de hidrógeno.

PROBLEMA EJEMPLO 20.6

Calcule el máximo en la distribución de probabilidad radial para el orbital 2*s*. ¿Cuál es la distancia del núcleo más probable para un electrón en este orbital? ¿Hay máximos subsidiarios?

Solución

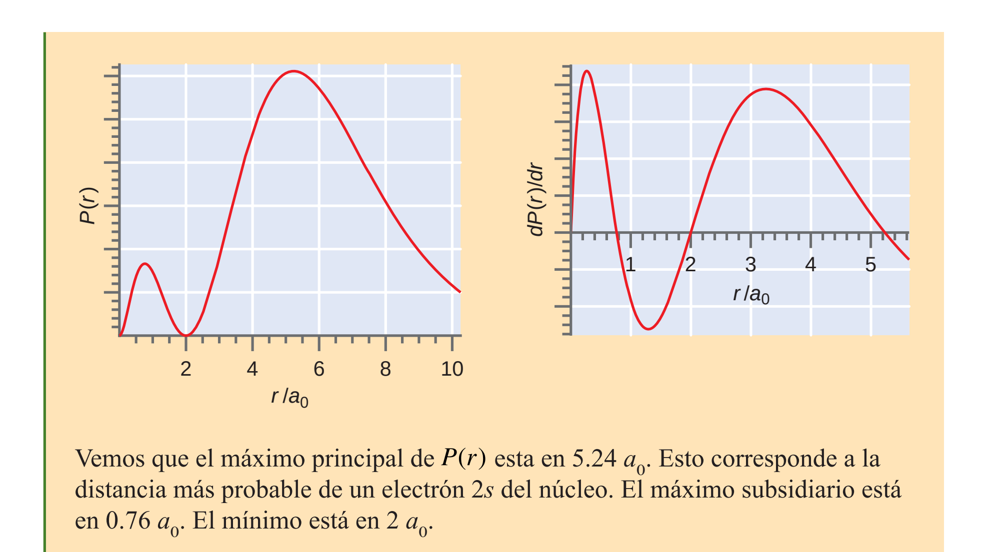
La función de distribución radial es

$$P(r) = r^2R^2(r) = \frac{1}{32\pi}\left(\frac{1}{a_0}\right)^3 r^2\left(2-\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/a_0}$$

Para encontrar el máximo, representamos $P(r)$ y

$$\frac{dP(r)}{dr} = \frac{r}{32\pi a_0^6}(8a_0^3 - 16a_0^2 r + 8a_0 r^2 - r^3)\, e^{-r/a_0}$$

frente a r/a_0 y miramos los nodos de esta función. Estas funciones se representan en función de r/a_0 en la siguiente figura:



Vemos que el máximo principal de $P(r)$ esta en 5.24 a_0. Esto corresponde a la distancia más probable de un electrón 2*s* del núcleo. El máximo subsidiario está en 0.76 a_0. El mínimo está en 2 a_0.

La función de distribución radial resultante sólo depende de *r* y no de θ y ϕ. Por tanto, podemos representar $P(r)\,dr$, frente a *r* en una gráfica como se muestra en la Figura 20.10.

20.6 Validez del modelo de capas del átomo

¿Qué podemos concluir de la Figura 20.10 mirando un modelo de capas para el átomo de hidrógeno? Hasta ahora, nos hemos acostumbrado a la idea de la dualidad onda-partícula. Las ondas no tienen formas localizadas, de forma que un modelo de capas como el de la Figura 20.11 con

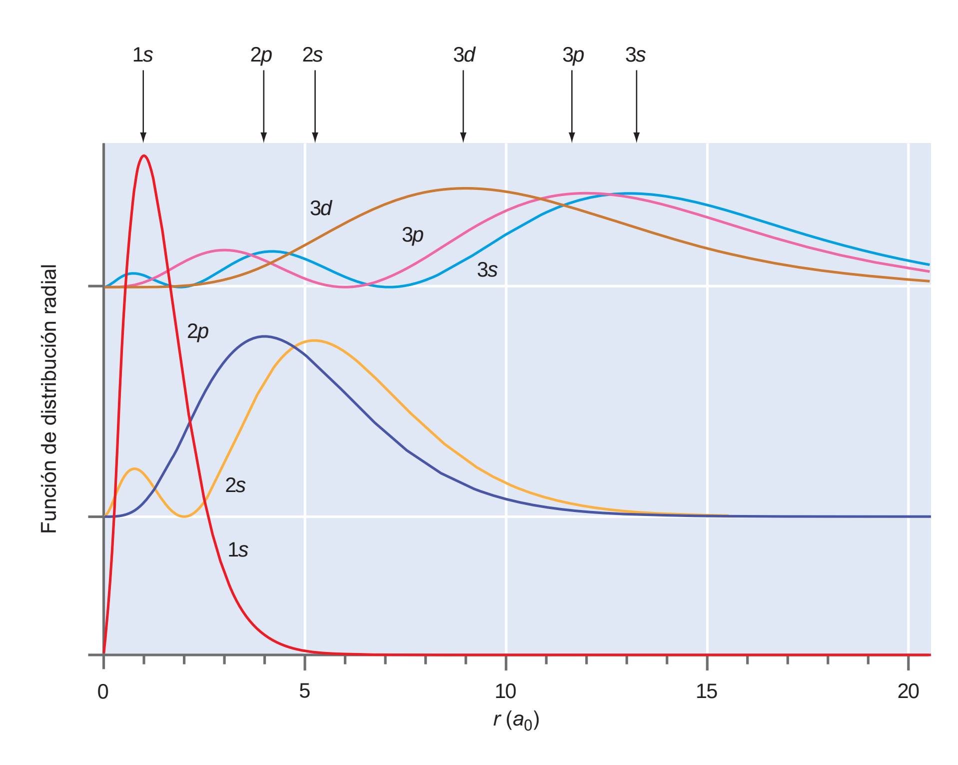


FIGURA 20.10
Representación de $r^2 a_0^3 R^2(r)$ frente a r/a_0 para los primeros orbitales atómicos de H. La curvas para $n = 2$ y $n = 3$ se han desplazado verticalmente como se indica. La posición del máximo principal para cada orbital se indica mediante una flecha.

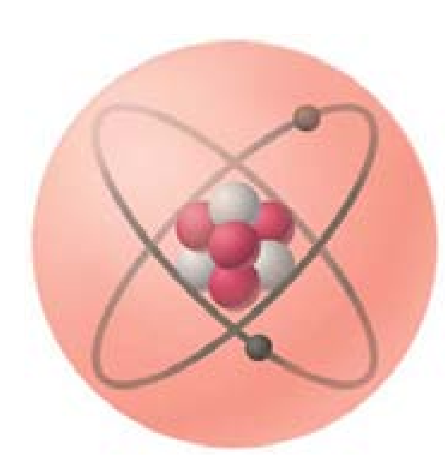


FIGURA 20.11
Un modelo de capas de un átomo con electrones moviéndose sobre capas esféricas alrededor del núcleo.

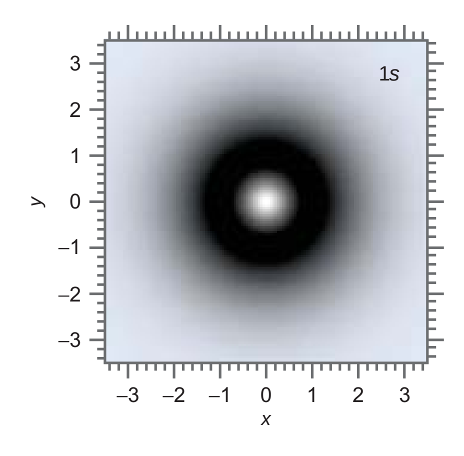
electrones como masas puntuales orbitando alrededor del núcleo, no es viable en Mecánica Cuántica. Si algo queda del modelo de capas del átomo de hidrógeno, es que hay mayor probabilidad de encontrar el electrón a unas distancia del núcleo que a otras.

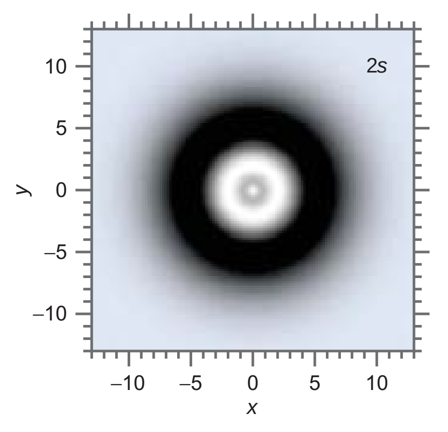
El análogo mecanocuántico del modelo de capas se puede generar de la siguiente forma: imaginemos que se toman al azar un gran número de veces las imágenes 3D del modelo de capas para el hidrógeno con el electrón en los niveles 1*s*, 2*s* o 3*s*. Un corte de las imágenes resultantes a través del plano $z = 0$ revela formas circulares bien definidas con diferente radio para cada orbital. En la Figura 20.12 se describe el análogo mecanocuántico de este proceso. Los máximos principales que se ve en la Figura 20.10 proporcionan los anillos oscuros en cada parte de la Figura 20.12. Los anillos están ensanchados en comparación con la forma del círculo del modelo clásico. Los máximos subsidiarios vistos en la Figura 20.10 aparecen como anillos menos intensos en los orbitales 2*s* y 3*s*.

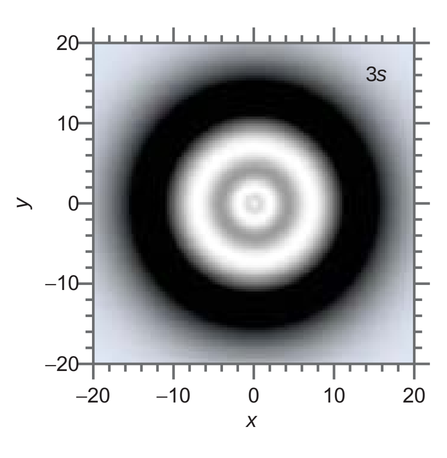
La función de distribución radial da resultados más acordes con nuestra intuición y con el modelo de capas que lo que vemos en la representación de la densidad de probabilidad $\psi^*(r,\theta,\phi)\psi(r,\theta,\phi)$. Para el orbital 1*s*, la función de distribución radial tiene un pico para el valor a_0. Sin embargo, el pico tiene una anchura considerable, mientras un modelo de capas daría una forma de pico de anchura casi nula. Esta contradicción es reminiscencia de nuestra discusión del experimento de difracción por la doble rendija. Debido a que la dualidad onda-partícula está bien establecida, no es útil formular modelos que sean puramente corpusculares u ondulatorios. El ensanchamiento de la capa orbital sobre lo que esperaríamos en una descripción como partícula es una manifestación directa de la naturaleza ondulatoria del electrón y la existencia de una órbita es lo que espararíamos de una descripción como partícula. Ambos aspectos de la dualidad onda-partícula son evidentes.

Es útil resumir los principales rasgos que aparecen en las Figuras 20.10 y 20.12 para la distribución de probabilidad radial. Vemos que la anchura máxima se mueve a valores grandes de r cuando n aumenta. Esto significa que el electrón está, en promedio, más lejos del núcleo para grandes n. A partir de la Ecuación (20.8), conforme n aumenta, el electrón está menos fuertemente enlazado. Ambos resultados son consistentes con lo esperado para un potencial de Coulomb. Sin embargo, también vimos los nodos y los máximos subsidiarios en la función de distribución radial. ¿Cómo podemos explicar estos hechos? Los nodos están siempre presentes en las ondas estacionarias y las funciones propias de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo son ondas estacionarias. Los nodos son los análogos directos de los nodos observados en la función de onda de la partícula en la caja y son una manifestación de la dualidad onda-partícula. Los máximos subsidiarios son otra manifestación del carácter ondulatorio del electrón y se dan cuando tienen lugar las interferencias de ondas. Recuerde que tales máximos subsidiarios se observan, también, en los experimentos de difracción. Es tentador asignar los radios orbitales a los orbitales atómicos de H con valores correspondientes a las posiciones de los máximos principales. Los máximos se indican con flechas en la Figura 20.10. Sin embargo, esta cantidad reduce una función compleja a un número único y no es deseable.

FIGURA 20.12
Se representa la distribución de probabilidad radial evaluada en $z = 0$ en el plano x–y, con longitud en unidades de a_0. Las regiones oscuras corresponden a valores más grandes de la función. La forma de círculo, en el modelo de capas clásico, llega a ser un anillo más ancho en el modelo mecanocuántico, en el que varía la probabilidad de encontrar el electrón. Se observan anillos subsidiarios menos intensos para los orbitales 2*s* y 3*s*.







Vocabulario

constante de Rydberg
función de distribución radial
modelo de capas
orbital
potencial centrípeto
potencial de Coulomb
potencial efectivo
radio de Bohr
separación de variables
superficie nodal
teorema del virial

Cuestiones sobre conceptos

C20.1 ¿Cuáles son las unidades de las funciones propias de la energía total del átomo de H ? ¿Por qué se representa $a_0^{3/2} R(r)$ en la Figura 20.6, en lugar de $R(r)$?

C20.2 Usar una analogía de la partícula en la caja para explicar por qué los niveles de energía del átomo de H no están igualmente espaciados.

C20.3 ¿Qué transición da lugar a la línea espectral de frecuencia más alta en la serie de Lyman?

C20.4 ¿Por qué las funciones propias de la energía total del átomo de H no son funciones propias de la energía cinética?

C20.5 Explicar por qué se usa la función de distribución radial en lugar del cuadrado de la magnitud de la función de onda para hacer una comparación con el modelo de capas del átomo.

C20.6 ¿Es siempre cierto que la probabilidad de encontrar el electrón en el átomo de H es mayor en el intervalo $r - dr < r < r + dr$ que en el intervalo

$$r - dr < r < r + dr \quad \theta - d\theta < \theta < \theta + d\theta \quad \phi - d\phi < \phi < \phi + d\phi ?$$

C20.7 ¿Qué posibles formas geométricas pueden tener los nodos de la función angular de los orbitales p y d en el átomo de H? ¿Qué posibles formas geométricas pueden tener los nodos en la función radial de los orbitales s, p y d en el átomo de H?

C20.8 Si la densidad de probabilidad de encontrar el electrón en el orbital 1s del átomo de H tiene su máximo valor en $r = 0$, ¿significa esto que el protón y el electrón están localizados en el mismo punto del espacio?

C20.9 ¿Es la función de onda de la energía total

$$\psi_{310}(r, \upsilon, \phi) = \frac{1}{81}\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(6\frac{r}{a_0} - \frac{r^2}{a_0^2}\right)e^{-r/3a_0}\cos\upsilon$$

función propia de cualquier otro operador? Si es así, ¿cuál es? ¿Cuáles son los valores propios?

C20.10 ¿Qué efecto tiene el potencial centrípeto al terrminar la distribución de probabilidad radial de los orbitales 2s, 2p y 3d?

Problemas

P20.1 Demuestre por substitución que $\psi_{100}(r, \theta, \phi) = 1/\sqrt{\pi}\,(1/a_0)^{3/2}\, e^{-r/a_0}$ es solución de

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi(r,\theta,\phi)}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial\psi(r,\theta,\phi)}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial^2\psi(r,\theta,\phi)}{\partial\phi^2}\right] - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi(r,\theta,\phi) = E\psi(r,\theta,\phi)$$

¿Cuál es el valor propio de la energía total? Use la relación $a_0 = \varepsilon_0 h^2/(\pi m_e e^2)$.

P20.2 Los valores propios de la energía total del átomo de hidrógeno son $E_n = -e^2/8\pi\varepsilon_0 a_0 n^2$, $n = 1, 2, 3, 4, \ldots$ y los tres números cuánticos asociados con las funciones propias de la energía total son $n = 1, 2, 3, 4, \ldots$; $l = 0, 1, 2,$ $n = 1, 2, 3, 4, \ldots$; $l = 0, 1, 2, 3, \ldots, n-1$; . Usando la nomenclatura ψ_{nlm_l}, relacione todas las funciones que tengan los siguientes valores de energía total:

a. $E = -\dfrac{e^2}{32\pi\varepsilon_0 a_0}$

b. $E = -\dfrac{e^2}{72\pi\varepsilon_0 a_0}$

c. $E = -\dfrac{e^2}{128\pi\varepsilon_0 a_0}$

d. ¿Cuál es la degeneración de estos niveles de energía?

P20.3 Demuestre que las funciones propias de la energía total $\psi_{100}(r)$ y $\psi_{200}(r)$ son ortogonales.

P20.4 Demuestre que las funciones propias de la energía $\psi_{210}(r, \theta, \phi)$ y $\psi_{211}(r, \theta, \phi)$ son ortogonales. ¿Hay que integrar sobre las tres variables para demostrar que las funciones son ortogonales?

P20.5 Localize los nodos radial y angular de los orbitales de H $\psi_{3p_x}(r,\theta,\phi)$ y $\psi_{3p_z}(r,\theta,\phi)$.

P20.6 ¿Cuántos nodos radiales y angulares hay en los siguientes orbitales del H?

a. $\psi_{2p_x}(r,\theta,\phi)$
b. $\psi_{2s}(r)$
c. $\psi_{3d_{xz}}(r,\theta,\phi)$
d. $\psi_{3d_{x^2-y^2}}(r,\theta,\phi)$

P20.7 En este problema, calculamos la densidad de probabilidad de encontrar un electrón en una esfera de radio r para el átomo de H en su estado fundamental.

a. Demuestre usando la integración por partes, $\int u\, d\text{v} = uv - \int \text{v}\, du$, que $\int r^2 e^{-r/\alpha} dr = e^{-r/\alpha}(-2\alpha^3 - 2\alpha^2 r - \alpha r^2)$.

b. Usando este resultado, demuestre que la densidad de probabilidad de encontrar el electrón en una esfera de radio r para el átomo de hidrógeno en su estado fundamental es

$$1 - e^{-2r/a_0} - \frac{2r}{a_0}\left(1 + \frac{r}{a_0}\right)e^{-2r/a_0}$$

c. Evalúe esta densidad de probabilidad para $r = 0.10\ a_0$, $r = 1.0\ a_0$ y $r = 4.0\ a_0$.

P20.8 Usando el resultado del Problema P20.7, calcule la probabilidad de encontrar el electrón en el estado 1s en la parte exterior de una esfera de radio $0.5a_0$, $3a_0$ y $5a_0$.

P20.9 Los orbitales d tienen la nomenclatura $d_{z^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$, y $d_{x^2-y^2}$. Demuestre que los orbitales d

$$4_{3d_{yz}}(r,\theta,\phi) = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\frac{r^2}{a_0^2}e^{-r/3a_0}\ \text{sen}\theta\cos\theta\ \text{sen}\phi$$

pueden escribirse en la forma $yzF(r)$.

P20.10 Demuestre que la función $(r/a_0)e^{-r/2a_0}$ es una solución de la ecuación diferencial

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{d}{dr}\left[r^2\frac{d\,R(r)}{dr}\right] + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]R(r) = E\,R(r) \text{ para } l = 1$$

¿Cuál es el valor propio? Usando este resultado, ¿cuál es el valor del número cuántico principal n para esta función?

P20.11 Calcule el valor medio del radio $\langle r\rangle$ en el que encontramos el electrón si la función de onda del átomo de H es $\psi_{100}(r)$.

P20.12 Calcule el valor esperado $(r - \langle r\rangle)^2$ si la función de onda del átomo de H es $\psi_{100}(r)$.

P20.13 Calcule el valor medio del radio $\langle r\rangle$ en el que encontramos el electrón si la función de onda del átomo de H es $\psi_{210}(r,\upsilon,\phi)$.

P20.14 Los iones con un único electrón, tales como He^+, Li^{2+} y Be^{3+} se describen por la función de onda del átomo de H con Z/a_0 sustituido por $1/a_0$, donde Z es la carga nuclear. La función de onda 1s es $\psi(r) = 1/\sqrt{\pi}\,(Z/a_0)^{3/2}e^{-Zr/a_0}$. Usando este resultado, compare el valor medio del radio $\langle r\rangle$ al que encontraremos el electrón 1s en H, He^+, Li^{2+} y Be^{3+}.

P20.15 Los niveles de energía de los iones con un único electrón tales como He+, Li^{2+} y Be^{3+} vienen dados por $E_n = -Z^2e^2/8\pi\varepsilon_0 a_0 n^2$, $n = 1, 2, 3, 4, \ldots$. Calcule las energías de ionización de H, He^{+1}, Li^{2+} y Be^{3+} en sus estados fundamentales en unidades de electrón voltio (eV).

P20.16 Como discutiremos en el Capítulo 21, los electrones de core apantallan a los electrones de valencia de forma que estos experimentan una carga nuclear efectiva Z_{ef} en lugar de la carga nuclear completa. Dado que la primera energía de ionización del Li es 5.39 eV, use la fórmula del Problema P20.15 para estimar la carga nuclear efectiva experimentada por el electrón 2s del Li.

P20.17 En coordenadas esféricas, $z = r\cos\upsilon$. Calcule $\langle z\rangle$ y $\langle z^2\rangle$ para el átomo de H en su estado fundamental. Sin hacer el cálculo, ¿que esperaríamos para $\langle x\rangle$ y $\langle y\rangle$ y $\langle x^2\rangle$ y $\langle y^2\rangle$? ¿Por qué?

P20.18 Calcule el valor medio de las energías cinética y potencial para el átomo de H en su estado fundamental.

P20.19 La fuerza que actúa entre el electrón y el protón en el átomo de H está dado por $F = -e^2/4\pi\varepsilon_0 r^2$. Calcule el vapor esperado $\langle F\rangle$ para los estados 1s y 2p_z del átomo de H en términos de e, ε_0 y a_0.

P20.20 Calcule la distancia del núcleo para el que la función de distribución radial para el orbital 2p, tiene máximo principal y subsidiario.

P20.21 Calcule $\langle r\rangle$ y el valor más probable de r para el átomo de H en su estado fundamental. Explique por qué difieren cuando se dibujan.

P20.22 Calcule el valor esperado del momento de inercia del átomo de H en los estados 2s y 2p_z en términos de μ y a_0.

P20.23 Calcule el número de ondas correspondiente a las líneas espectrales más y menos energéticas de las series de Lyman, Balmer y Paschen del átomo de hidrógeno.

P20.24 Conforme crece el número cuántico principal, n, es más probable encontrar el electrón lejos del núcleo. Puede demostrarse que para el H y para los iones con un solo electrón, tal como el He^+,

$$\langle r\rangle_{nl} = \frac{n^2 a_0}{Z}\left[1 + \frac{1}{2}\left(1 - \frac{l(l+1)}{n^2}\right)\right]$$

Calcule el valor de n para un estado s en el átomo de hidrógeno, tal que $\langle r\rangle = 1000\ a_0$. Redondee al entero siguiente más próximo. ¿Cuál es la energía de ionización del átomo de H en este estado en electrón voltios? Compare la respuesta con la energía de ionización del átomo de H en el estado fundamental.

CAPÍTULO 21

Átomos polielectrónicos

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

La ecuación de Schrödinger no se puede resolver analíticamente para átomos que contienen más de un electrón, debido al término de repulsión electrón–electrón en la energía potencial. En su lugar, se pueden usar métodos numéricos aproximados para obtener las funciones propias y los valores propios de la ecuación de Schrödinger para átomos polielectrónicos. Cuando hay más de un electrón en un átomo también aparecen nuevas cuestiones que no hemos considerado, incluyendo la indistinguibilidad de los electrones, el espín del electrón y la interacción entre los momento magnéticos orbital y de espín. La toma en consideración de estas cuestiones da lugar a una nueva serie de nuevos números cuánticos de los estados de los átomos polielectrónicos y el agrupamiento de esos estados en niveles y términos. ■

21.1 Helio: el átomo polielectrónico más pequeño

La ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno se puede resolver analíticamente porque este átomo solamente tiene un electrón. La complejidad de la resolcuión de la ecuación de Schrödinger en sistemas que tienen más de un electrón, se puede ilustrar usando el átomo de He. Centrando el sistema de coordenadas en el núcleo, la ecuación de Schrödinger toma la forma

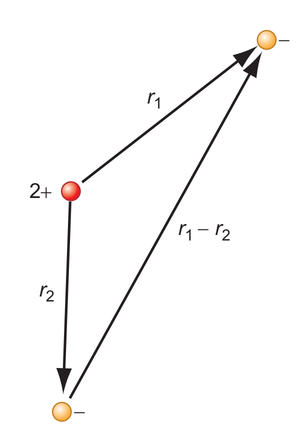
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_{e1}}\nabla_{e1}^2-\frac{\hbar^2}{2m_{e2}}\nabla_{e2}^2-\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}-\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}\right)\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=E\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) \qquad (21.1)$$

En esta ecuación, $r_1=|\mathbf{r}_1|$ y $r_2=|\mathbf{r}_2|$ son las distancias de los electrones 1 y 2 al núcleo, $r_{12}=|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|$ y ∇_{e1}^2 es la abreviatura de

$$\frac{1}{r_1^2}\frac{\partial}{\partial r_1}\left(r_1^2\frac{\partial}{\partial r_1}\right)+\frac{1}{r_1^2\operatorname{sen}^2\theta_1}\frac{\partial^2}{\partial\phi_1^2}+\frac{1}{r_1^2\operatorname{sen}\theta_1}\frac{\partial}{\partial\theta_1}\left(\operatorname{sen}\theta_1\frac{\partial}{\partial\theta_1}\right)$$

Esta es la parte del operador que está asociada con la energía cinética, expresada en coordenadas esféricas. Los últimos tres términos del operador son los operadores energía potnecial para la atracción electrón–nucleo y la repulsión electrón–electrón. Las variables $r_1=|\mathbf{r}_1|$, $r_2=|\mathbf{r}_2|$, y $r_{12}=|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|$ se muestran en la Figura 21.1.

Las funciones propias de la ecuación de Schrödinger dependen de las coordenadas de ambos electrones. Si este formalismo se aplica al argón, cada función propia depende simultáneamente de ¡las coordenadas de 18 electrones! Pese a ser cierto desde una perspectiva matemática, también sabemos que los electrones de diferentes orbitales atómicos tienen muy



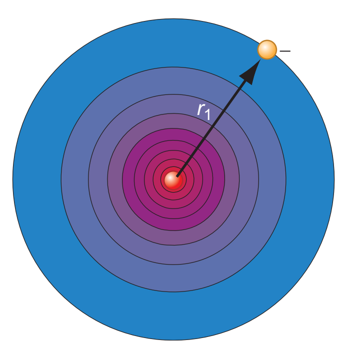


FIGURA 21.1
La imagen de arriba muestra el protón y los dos electrones que necesitan ser considerados para el movimiento de los electrones correlacionado. La imagen de la parte inferior muestra que si la posición del electrón 2 se promedia sobre su órbita, el electrón 1 ve una distribución de carga esféricamente simétrica, debido al protón y al electrón 2.

diferentes propiedades. Por ejemplo, los electrones de valencia están implicados en los enlaces químicos, y los electrones del core no. Por tanto, tiene sentido expresar la función propia polielectrónica en términos de los orbitales electrónicos individuales, cada uno de los cuales depende sólo de las coordenadas de un electrón. Esto se denomina **aproximación orbital**. En esta aproximación, las funciones propias polielectrónicas de la ecuación de Schrödinger se expresa como un producto de orbitales de un electrón:

$$\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\ldots,\mathbf{r}_n) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\ldots\,\phi_n(\mathbf{r}_n) \tag{21.2}$$

Esto no es equivalente a decir que todos los electrones son independientes unos de otros porque, como veremos, la forma funcional de cada $\phi_n(\mathbf{r}_n)$ está influenciada por cada uno de los otros electrones. Los orbitales de un electrón $\phi_n(\mathbf{r}_n)$ son muy similares a las funciones $\psi_{nlm_l}(r,\upsilon,\phi)$ obtenidas para el átomo de hidrógeno en el Capítulo 20, y están etiquetadas con índices tales como 1*s*, 2*p* y 3*d*. Como demostraremos en la siguiente sección, $\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\ldots,\mathbf{r}_n)$ deben escribirse como una suma de términos como el que se muestra en la Ecuación (21.2), en lugar de con un único término. Cada uno de los $\phi_n(\mathbf{r}_n)$ está asociado con una **energía orbital** de un electrón E_n.

La aproximación orbital permite que una función de onda polielectrónica se escriba como un producto de funciones de onda monoelectrónicas. Esto simplifica mucho el proceso de resolución la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, surge un problema añadido al resolver esta ecuación. Debido a que la forma del término de **repulsión electrón–electrón**, $e^2/4\pi\varepsilon_0 r_{12}$, el operador $\hat{H}$ no tiene simetría esférica. Por tanto, la ecuación de Schrödinger no se puede resolver analíticamente y hay que usar métodos numéricos. Para que esos métodos sean efectivos se tienen que hacer aproximaciones adicionales, más allá de la aproximación orbital. Quizás la más importante de estas aproximaciones es que no se puede incluir, fácilmente, lo que los electrones hacen naturalmente en un átomo polielectrónico, a saber, quedar fuera del alcance de los demás efectuando un movimiento correlacionado. Mientras que la **correlación electrónica** asegura que se minimiza la repulsión entre los electrones, los métodos numéricos tratables para resolver la ecuación de Schrödinger suponen que los electrones se mueven indepedientemente unos de otros. Como discutiremos en el Capítulo 27, se pueden efectuar correcciones de forma que se eliminen los errores generados por esta suposición.

En la Figura 21.1 se muestra una ilustración esquemática de cómo el despreciar la correlación electrónica simplifica la resolución la ecuación de Schrödinger para el átomo de He. Sabemos de la introducción a la Química que ambos electrones ocupan lo que podemos llamar el orbital 1*s*, lo que implica que las funciones de onda son similares a

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{\zeta}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\zeta r/a_0}$$

Zeta (ζ) es la **carga nuclear efectiva** debida al electrón. La importancia de ζ en la determinación de las propiedades químicas se discuten más adelante en este capítulo. Si se hace la suposición de que el movimiento de los electrones 1 y 2 no está correlacionada, el electrón 1 puede interactuar con el núcleo y la distribución de carga promediada espacialmente debida al electrón 2. Esta distribución de carga promediada espacialmente está determinada por $\phi^*(\mathbf{r}_2)\phi(\mathbf{r}_2)$. Vemos al electrón 2 disperso en una distribución que es esféricamente simétrica en torno al núcleo con una carga negativa en el elemento de volumen $d\tau$ igual a $-e\phi^*(\mathbf{r}_2)\phi(\mathbf{r}_2)\,d\tau$.

La ventaja de esta aproximación se puede ver en la Figura 21.1, porque la distribución de carga efectiva que experimenta el electrón 1 ahora es esféricamente simétrica. Como V sólo depende de r, cada una de las funciones de onda monoelectrónicas se pueden escribir como un producto de funciones radial y angular, $\phi(\mathbf{r}) = \phi(r,\theta,\phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$. Pese a que las funciones radiales difieren de las del átomo de hidrógeno, las funciones angulares son las mismas. Esto hace las soluciones de la ecuación de Schrödinger mucho más fáciles. Al expresar estas ideas matemáticamente, la energía potencial del electrón 1 en el átomo de He es

$$V_1^{eff}(\mathbf{r}_1) = -\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0|\mathbf{r}_1|} + \int \phi_2^*(\mathbf{r}_2)\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}\phi_2(\mathbf{r}_2)\,d\mathbf{r}_2 \tag{21.3}$$

Este modelo, conocido como **modelo de Hartree**, captura la esencia del proceso de promediar que ignora la correlación electrónica. Sin embargo, es preciso modificarlo, como se discute en la Sección 21.2, cuando se aplica a átomos polielectrónicos.

Este vistazo al átomo de helio ilustra la aproximación que usaremos en el resto del capítulo. La ecuación de Schrödinger se resuelve para átomos polielectrónicos aproximando la verdadera función por productos de orbitales, cada uno de los cuales depende solamente de las coordenadas de un electrón. Esta aproximación reduce la ecuación de Schrödinger de n-electrones a n ecuaciones de Schrödinger de un electrón. El sistema de n ecuaciones se resuelve para obtener las energías y orbitales de un electrón ε_i y ϕ_i. Las soluciones son aproximadas debido a que la aproximación orbital y el potencial efectivo desprecian la correlación electrónica. Sin embargo, este método requiere modificaciones sustanciales antes de que pueda extenderse a átomos con dos o más electrones. Recordemos de la Química básica que sólo se pueden situar dos electrones en el mismo orbital. Este requerimiento sólo llega a estar claro después de incorporar dos conceptos importantes en nuestra formulación, a saber, el espín del electrón y la indistinguibilidad de los electrones.

21.2 Introducción del espín del electrón

El **espín del electrón** juega una papel importante en la formulación de la ecuación de Schrödinger para átomos polielectrónicos. Al discutir el experimento de Stern-Gerlach en el Capítulo 17, nos centramos en las relaciones de conmutación, en lugar de hacerlo en otros resultados sorprendentes de este experimento, como es que solamente se observan dos y sólo dos haces desviados. Para desviar un haz de átomos de plata en un campo inhomogéneo, debe tener asociados un momento magnético y un momento angular. ¿Cuál es el origen de este momento? Una corriente eléctrica que pasa a través de una espira produce un campo magnético y, por tanto, tiene un momento magnético. Un electrón en una órbita alrededor del núcleo, para el que $l > 0$, tiene un momento magnético no nulo debido a que la corriente circula por una simetría no esférica. Sin embargo, la Ag tiene una configuración de capa cerrada más un único electrón de valencia 5s. Una capa cerrada no tiene momento angular neto y no puede tener un momento magnético. Por tanto, el momento debe asociarse al electrón 5s. Sin embargo, si este electrón tiene un momento angular intrínseco, que llamamos s, al pasar a través del imán se desdobla en $2s + 1$ componentes. El hecho de que se observen dos componentes en el experimento de Stern-Gerlach demuestra que $s = 1/2$. Por tanto, hay una componente z del momento angular $s_z = m_s\hbar = \pm\hbar/2$ asociada a los electrones 5s. El origen de este efecto no puede ser un momento angular orbital, porque el momento angular orbital vale dos veces el tamaño en cuantos y porque para un electrón s, $l = 0$. Este momento de espín *intrínseco* del electrón se denomina **s** y su componente z, s_z para distinguirla del momento angular orbital. El término intrínseco se refiere al hecho de que el espín es independiente del entorno del electrón. El uso del término *espín* viene de la descripción asociada a un electrón girando en torno a un eje. Pese al atractivo, no hay base física para esta asociación.

¿Cómo cambia la existencia del espín lo que se ha discuutido hasta ahora? Como demostraremos más tarde, cada uno de los orbitales de un átomo polielectrónico puede estar doblemente ocupado; un electrón tiene $m_s = +1/2$ y el otro tiene $m_s = -1/2$. Esto añade un cuarto número cuántico a las funciones propias del átomo de H que ahora se escribe como $\psi_{nlm_lm_s}(r,\theta,\phi)$. Tengamos en cuenta que el espín del electrón es una propiedad intrínseca del electrón y no proviene de que esté ligado a un núcleo. Por tanto, no depende de las variables espaciales r, θ y ϕ.

¿Cómo se puede incorporar este número cuántico adicional al formalismo descrito anteriormente sin cambiar totalmente la definición de las funciones propias de Schrödinger, probabilidad y cosas así? Esto puede hacerse definiendo las funciones de onda de espín denominadas α y β, que son funciones propias de los operadores momento angular de espín $\hat{s}^2$ y $\hat{s}_z$. Debido a que los operadores momento angular tienen las mismas propiedades, los operadores de espín siguen las reglas de conmutación relacionadas en la Ecuación (18.31). Al igual que ocu-

rre con el momento angular orbital, solamente se pueden conocer simultáneamente la magnitud del momento angular de espín y una de sus componentes. Los operadores de espín $\hat{s}^2$ y $\hat{s}_z$ tienen las siguientes propiedades:

$$\hat{s}^2\alpha = \hbar^2 s\,(s+1)\alpha = \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\alpha \tag{21.4}$$
$$\hat{s}^2\beta = \hbar^2 s\,(s+1)\beta = \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\beta$$
$$\hat{s}_z\alpha = m_s\hbar\alpha = \frac{\hbar}{2}\alpha\,, \qquad \hat{s}_z\beta = m_s\hbar\beta = -\frac{\hbar}{2}\beta$$
$$\int \alpha^*\beta\,d\sigma = \int \beta^*\alpha\,d\sigma = 0$$
$$\int \alpha^*\alpha\,d\sigma = \int \beta^*\beta\,d\sigma = 1$$

En estas ecuaciones, σ se denomina variable de espín. No es una variable espacial y existe formalmente la "integración" sobre σ, de forma que podemos definir la ortogonalidad. En el átomo de H las funciones propias se redefinen multiplicándolas por α y β e incluyendo un número cuántico de espín. Por ejemplo, las funciones propias 1s del átomo de H tienen la forma

$$\psi_{100\frac{1}{2}}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-r/a_0}\alpha \text{ y} \tag{21.5}$$
$$\psi_{100-\frac{1}{2}}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-r/a_0}\beta$$

Las funciones propias permanecen ortonormales porque con este formalismo

$$\iiiint \psi^*_{100\frac{1}{2}}(r,\sigma)\psi_{100-\frac{1}{2}}(r,\sigma)\;d\tau d\sigma = \iiint \psi^*_{100}(r)\psi_{100}(r)d\tau\int \alpha^*\beta\,d\sigma = 0 \tag{21.6}$$

y

$$\iiiint \psi^*_{100\frac{1}{2}}(r,\sigma)\psi_{100\frac{1}{2}}(r,\sigma)\,d\tau d\sigma = \iiint \psi^*_{100}(r)\psi_{100}(r)d\tau\int \alpha^*\alpha\,d\sigma = 1$$

Estas dos funciones propias tienen la misma energía porque el operador energía total de la Ecuación (21.1) no depende de las coordenadas de espín. Una vez que hemos discutido cómo incluir el espín del electrón en la función de onda, ahora tenemos como objetivo no perder de vista a los electrones en los átomos polieléctrónicos.

21.3 Las funciones de onda deben reflejar la indistinguibilidad de los electrones

Al discutir el He, los electrones se numeraron como 1 y 2. Los objetos macroscópicos se pueden distinguir unos de otros, pero en un átomo no tenemos forma de distinguir entre dos electrones cualesquiera. Este hecho necesita tenerse en cuenta en la formulación de una función de onda. ¿Cómo se puede introducir la **indistinguibilidad** en la aproximación orbital? Consideremos una función de onda de n-electrones, que es el producto de n funciones de onda de un electrón. Describimos una función de onda usando una notación en la que se suprimen las variables de posición, $\psi(1,2,...,n) = \psi(r_1\theta_1\phi_1\sigma_1, r_2\theta_2\phi_2\sigma_2,...,r_n\theta_n\phi_n\sigma_n)$, en favor de no perder de vista a los electrones. ¿Cómo afecta la indistinguibilidad a la forma de escribir la función de onda? Sabemos que la función de onda en sí misma no es un observable, pero el cuadrado de la magnitud es proporcional a la densidad electrónica y es algo que se puede medir. Como los dos electrones del He son indistinguibles, ningún observable del sistema puede cam-

biar si se intercambian los electrones. Por tanto, $\psi^2(1,2) = \psi^2(2,1)$. Esta ecuación se puede satisfacer bien porque $\psi(1,2) = \psi(2,1)$ o porque $\psi(1,2) = -\psi(2,1)$. Nos referimos a la función de onda como una **función de onda simétrica** o una **función de onda antisimétrica** con respecto al intercambio de dos electrones. Para un átomo de He en el estado fundamental las siguientes son ejemplos de funciones de onda simétricas y antisimétricas:

$$\psi_{simétrica}(1,2) = \phi_{1s}(1)\alpha(1)\phi_{1s}(2)\beta(2) + \phi_{1s}(2)\alpha(2)\phi_{1s}(1)\beta(1) \quad \text{y} \tag{21.7}$$

$$\psi_{antisimétrica}(1,2) = \phi_{1s}(1)\alpha(1)\phi_{1s}(2)\beta(2) - \phi_{1s}(2)\alpha(2)\phi_{1s}(1)\beta(1)$$

donde $\phi(1) = \phi(r_1)$. Wolfgang Pauli demostró que para los electrones sólo está permitida una función de onda antisimétrica, resultado que se puede formular como un postulado fundamental adicional de la Mecánica Cuántica.

POSTULADO 6: Las funciones de onda que describen un sistema polielectrónico debe cambiar de signo (son antisimétricas) para el intercambio de dos electrones cualesquiera.

Este postulado se conoce, también, como **principio de exclusión de Pauli**. Este principio establece que se deben combinar las diferentes funciones de onda producto del tipo $\psi(1,2,3,...,n) = \phi_1(1)\phi_2(2)\ ...\ \phi_n(n)$ de forma que la función de onda resultante cambie de signo cuando se intercambian dos electrones cualesquiera. Es preciso formular una combinación de tales términos porque una función de onda como un único producto no se puede conseguir que sea antisimétrica con respecto al intercambio de dos electrones. Por ejemplo, $\phi_{1s}(1)\,\alpha(1)\,\phi_{1s}(2)\,\beta(2) \neq -\phi_{1s}(2)\,\alpha(2)\phi_{1s}(1)\,\beta(1)$.

¿Cómo se pueden construir funciones antisimétricas? Afortunadamente hay formas simples de hacer esto usando determinantes. Son los **determinantes de Slater** y tienen la forma

$$\psi(1,2,3,...,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) & ... & \phi_m(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) & ... & \phi_m(2)\beta(2) \\ ... & ... & ... & ... \\ \phi_1(n)\alpha(n) & \phi_1(n)\beta(n) & ... & \phi_m(n)\beta(n) \end{vmatrix} \tag{21.8}$$

donde $m = n/2$ si n es par y $m = (n+1)/2$ si n es impar. Los orbitales monoelectrónicos que se rellenan secuencialmente con los n electrones se disponen por filas con una fila para cada electrón. El factor que precede al determinante tiene en cuenta la normalización, si los orbitales monoelectrónicos están normalizados individualmente. Para el estado fundamental del He, la función de onda antisimétrica es el determinante 2×2 :

$$\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} 1s(1)\,\alpha(1) & 1s(1)\,\beta(1) \\ 1s(2)\,\alpha(2) & 1s(2)\,\beta(2) \end{vmatrix} \tag{21.9}$$

Se ha usado la notación abreviada $\phi_{1s}(1)\,\alpha(1) = \phi_{100+\frac{1}{2}}(r_1, \theta_1, \phi_1, \sigma_1) = 1s(1)\,\alpha(1)$ en el determinante precedente.

Se usan los determinantes para construir las funciones de onda antisimétricas porque sus valores cambian automáticamente de signo cuando se intercambian dos filas (que denotan electrones individuales). Esto se puede comprobar fácilmente comparando los valores de los siguientes determinantes:

$$\begin{vmatrix} 3 & 6 \\ 4 & 2 \end{vmatrix} \text{ y } \begin{vmatrix} 4 & 2 \\ 3 & 6 \end{vmatrix}$$

Escribiendo la función de onda como un determinante, también muestra otra formulación del principio de exclusión de Pauli. El valor de un determinante es cero si dos filas son idénticas. *Esto es equivalente a decir que la función de onda es cero si son los mismos todos los números cuánticos de dos electrones*. El Problema Ejemplo 21.1 ilustra como se trabaja con determinantes. Se puede encontrar información adicional sobre determinantes en el Suplemento de matemáticas (*véase* Apéndice A).

PROBLEMA EJEMPLO 21.1

Consideremos el determinante

$$\begin{vmatrix} 3 & 1 & 5 \\ 4 & -2 & 1 \\ 3 & 2 & 7 \end{vmatrix}$$

a. Evalúe el determinante desarrollándolo en los cofactores de la primera fila .

b. Demuestre que el valor del determinante relacionado

$$\begin{vmatrix} 4 & -2 & 1 \\ 4 & -2 & 1 \\ 3 & 2 & 7 \end{vmatrix}$$

en el que las dos primeras filas son idénticas, es cero.

c. Demuestre que al intercambiar las dos primeras filas cambia el signo del valor del determinante.

Solución

a. El valor de un determinante 2 × 2

$$\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = ad - bc$$

Reducimos un determinante de orden elevado a un determinante 2 × 2 desarrollándolo en los cofactores de una fila o columna (Véase el Suplemento de matemáticas). Se puede usar cualquier fila o columna para esta reducción y todos darán el mismo resultado. El cofactor de un elemento a_{ij}, donde i es el índice de la fila y j es el índice de la columna, es el determinante $(n - 1) \times (n - 1)$ que queda al prescindir de los elementos de la fila i-ésima y la columna j-ésima. En nuestro caso, reducimos el determinante 3 × 3 a una suma de determinantes 2 × 2 sumando los cofactores de la primera fila, cada uno de los cuales va multiplicado por $(-1)^{i+j} a_{ij}$. Para el determinante dado,

$$\begin{vmatrix} 3 & 1 & 5 \\ 4 & -2 & 1 \\ 3 & 2 & 7 \end{vmatrix} = 3(-1)^{1+1}\begin{vmatrix} -2 & 1 \\ 2 & 7 \end{vmatrix} + 1(-1)^{1+2}\begin{vmatrix} 4 & 1 \\ 3 & 7 \end{vmatrix} + 5(-1)^{1+3}\begin{vmatrix} 4 & -2 \\ 3 & 2 \end{vmatrix}$$

$$= 3(-14 - 2) - 1(28 - 3) + 5(8 + 6) = -3$$

b.

$$\begin{vmatrix} 4 & -2 & 1 \\ 4 & -2 & 1 \\ 3 & 2 & 7 \end{vmatrix} = 4(-1)^{1+1}\begin{vmatrix} -2 & 1 \\ 2 & 7 \end{vmatrix} + (-2)(-1)^{1+2}\begin{vmatrix} 4 & 1 \\ 3 & 7 \end{vmatrix} + 1(-1)^{1+3}\begin{vmatrix} 4 & -2 \\ 3 & 2 \end{vmatrix}$$

$$= 4(-14 - 2) + 2(28 - 3) + 1(8 + 6) = 0$$

c.

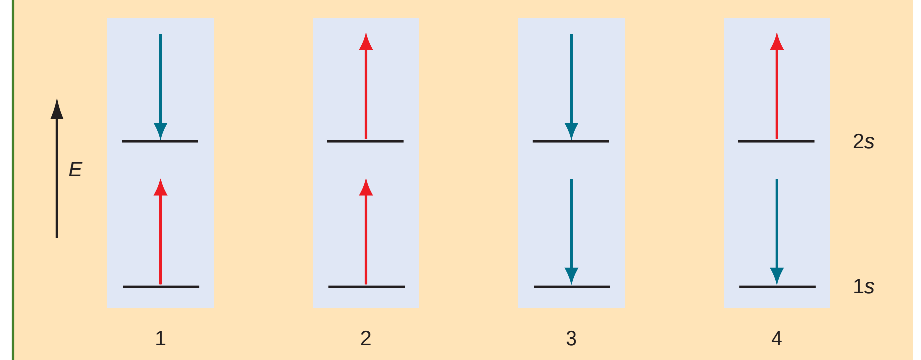
$$\begin{vmatrix} 4 & -2 & 1 \\ 3 & 1 & 5 \\ 3 & 2 & 7 \end{vmatrix} = 4(-1)^{1+1}\begin{vmatrix} 1 & 5 \\ 2 & 7 \end{vmatrix} - 2(-1)^{1+2}\begin{vmatrix} 3 & 5 \\ 3 & 7 \end{vmatrix} + 1(-1)^{1+3}\begin{vmatrix} 3 & 1 \\ 3 & 2 \end{vmatrix}$$

$$= 4(7 - 10) + 2(21 - 15) + 1(6 - 3) = +3$$

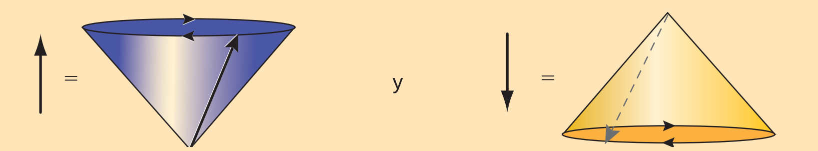
Para el helio en el estado fundamental, ambos electrones tienen los mismos valores de n, l y m_l, pero los valores de m_s son $+1/2$ para un electrón y $-1/2$ para el otro. Ahora describimos la forma en que se asignan los electrones a los orbitales de una **configuración**. Una configuración especifica los valores de n y l para cada electrón. La configuración para el estado fundamental del He es $1s^2$. Los números cuánticos m_l y m_s no están especificados en una configuración porque en el límite de electrones no interactuantes, la energía total no depende de m_l y m_s. Sin embargo, para tener en cuenta la repulsión electrón–electrón se requiere que se especifiquen m_l y m_s, como demostraremos más tarde en este capítulo.

PROBLEMA EJEMPLO 21.2

Este problema ilustra como se pueden asociar las funciones de onda incorporando los espines α y β en una serie de orbitales. El primer estado excitado del átomo de helio se puede describir por la configuración $1s^12s^1$. Sin embargo, con esta notación son consistentes cuatro diferentes orientaciones de espín, como mostramos gráficamente aquí. No podemos tomar estas descripciones demasiado literalmente, porque implican que se puede distinguir un electrón del otro.



Tengamos en cuenta que la notación ↑ y ↓, usada comúnmente para los espines α y β, es una abreviatura de la descripción del modelo vectorial más preciso discutido en el Capítulo 18 y mostrado aquí:



Escriba las funciones de onda determinantales que corresponden a estas descripciones

Solución

$$\psi_1(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 2s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 2s(2)\beta(2) \end{vmatrix} \qquad \psi_2(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 2s(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

$$\psi_3(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\beta(2) \end{vmatrix} \qquad \psi_4(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

El átomo neutro que tiene tres electrones es el Li. Si el tercer electrón se pone en el orbital $1s$, se obtiene la función de onda determinantal,

$$\psi(1,2,3) = \frac{1}{\sqrt{3!}}\begin{vmatrix} 1s(1)\,\alpha(1) & 1s(1)\,\beta(1) & 1s(1)\,\alpha(1) \\ 1s(2)\,\alpha(2) & 1s(2)\,\beta(2) & 1s(2)\,\alpha(2) \\ 1s(3)\,\alpha(3) & 1s(3)\,\beta(3) & 1s(3)\,\alpha(3) \end{vmatrix}$$

donde el tercer electrón puede tener espín bien α o β. Sin embargo, las columnas primera y tercera de este determinante son idénticas, de forma que $\psi(1,2,3) = 0$. Por tanto, el tercer electrón debe ir al siguiente orbital de energía más alta con $n = 2$. *Este ejemplo muestra que el principio de exclusión de Pauli requiere que cada orbital tenga una ocupación máxima de dos electrones*. La configuración del estado fundamental del Li es $1s^22s^1$. Para $n = 2$, l puede tomar 0 con el único valor posible $m_l = 0$ o puede tomar el valor 1 con los valores posibles para m_l de 0, +1, y –1. Cada uno de los conjuntos posibles de n, l y m_l se puede combinar con $m_s = \pm 1/2$. Por tanto, hay ocho diferentes series de números cuánticos para $n = 2$. La serie de

orbitales con el mismo valor de n constituyen una capa. La serie de orbitales con los mismos valores de n y l coconstituyen una subcapa. La connotación de capa se muestra gráficamente en la Figura 20.12.

21.4 Utilización del método variacional para resolver la ecuación de Schrödinger

En la Sección 21.1, concluimos que los términos de repulsión electrón–electrón en el operador energía total de los átomos polielectrónicos imposibilita una solución analítica de la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, hay disponibles varios métodos numéricos para calcular las energías monoelectrónicas y los orbitales ε_i y ϕ_i que incluyen la repulsión electrón–electrón. El objetivo es obtener tan buena aproximación como sea posible de las funciones propias y valores propios de la energía total para el átomo polielectrónico. Sólo discutiremos aquí uno de esos métodos, el **método del campo autoconsistente de Hartree-Fock,** combinado con el **método variacional**.

Como discutiremos en el Capítulo 13, una función propia de la energía total se puede desarrollar en términos de una serie completa. Usando esta infraestructura, discutimos a continuación el método variacional que se usa frecuentemente en Mecánica Cuántica. Consideremos un sistema en su estado fundamental con energía E_0 y la correspondiente función propia ψ_0, que satisface la ecuación $\hat{H}\psi_0 = E_0\psi_0$. Multiplicando esta expresión por la izquierda por ψ_0^* e integrando, resulta la siguiente ecuación:

$$E_0 = \frac{\int \psi_0^* \hat{H} \psi_0 \, d\tau}{\int \psi_0^* \psi_0 \, d\tau} \tag{21.10}$$

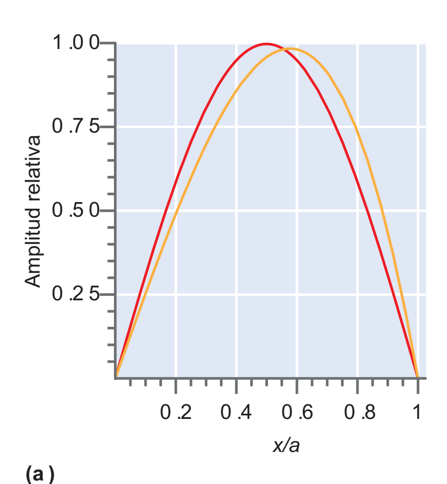
El denominador tiene en cuenta que la función de onda puede no estar normalizada. Para átomos polielectrónicos, se puede construir el operador energía total, pero las funciones propias de la energía total son desconocidas. ¿Cómo se puede calcular la energía en este caso? El teorema variacional establece que no hay problema en que la función de onda aproximada Φ sea sustituida por la función propia del estado fundamental en la Ecuación (21.10), la energía siempre es mayor o igual que la energía verdadera. Expresado matemáticamente, el teorema dice que

$$E = \frac{\int \Phi^* \hat{H} \Phi \, d\tau}{\int \Phi^* \Phi \, d\tau} \geq E_0 \tag{21.11}$$

Probaremos este teorema en los problemas del final del capítulo. ¿Cómo se puede implementar este método para obtener una buena aproximación de las funciones de onda y las energías? Parametrizamos la **función de onda de prueba** Φ y obtenemos los valores óptimos de los parámetros minimizando la energía con respecto a cada parámetro. Esto proporciona la mejor energía que se puede obtener para una elección particular de la función de prueba. Cuanto mejor se haga la elección de la función de prueba, la energía calculada estará más cerca de la verdadera energía.

Este formalismo se aclara mejor usando la partícula en la caja como ejemplo específico. Cualquier función de prueba debe satisfacer ciertas condiciones generales (valor único, que la función y su primera derivada sean continuas, que la función es normalizable y así sucesivamente) y también la condición límite de que la función de onda tienda a cero en los límites de la caja. Usamos la función de prueba de la Ecuación (21.12) para aproximar la función de onda del estado fundamental. Compruebe que esta función de onda satisface los criterios relatados. Esta función contiene un único parámetro α que se usa para minimizar la energía:

$$\Phi(x) = \left(\frac{x}{a} - \frac{x^3}{a^3}\right) + \alpha\left(\frac{x^5}{a^5} - \frac{1}{2}\left(\frac{x^7}{a^7} + \frac{x^9}{a^9}\right)\right), \quad 0 < x < a \tag{21.12}$$



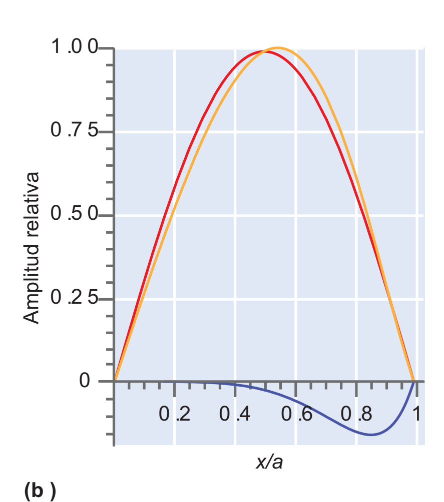


FIGURA 21.2
Funciones de onda exacta (curva roja) y aproximada (curva amarilla) para el estado fundamental de la partícula enla caja. (a) La función de onda aproximada contiene sólo el primer término de la Ecuación (21.12). (b) La función de onda aproximada óptima contiene ambos términos de la Ecuación (21.12). La línea curva muestra la contribución del segundo término de la Ecuación (21.12) a la función de onda aproximada.

En primer lugar calculamos la energía para $\alpha = 0$ y obtenemos

$$E = \frac{-\frac{\hbar^2}{2m}\int_0^a \left(\frac{x}{a} - \frac{x^3}{a^3}\right)\frac{d^2}{dx^2}\left(\frac{x}{a} - \frac{x^3}{a^3}\right)dx}{\int_0^a \left(\frac{x}{a} - \frac{x^3}{a^3}\right)^2 dx} = 0.133\frac{h^2}{ma^2} \tag{21.13}$$

Debido a que la función de prueba no es una función de onda exacta del estado fundamental, la energía es mayor que el valor exacto $E_0 = 0.125(h^2/ma^2)$. ¿Cuánto se parece la función de prueba a la función propia del estado fundamental? En la Figura 21.2a se comparan la función exacta y la función de prueba. Ahora mejoramos la función de prueba añadiendo el segundo término de la Ecuación (21.12). Esto desplaza el máximo hacia valores más próximos a $x/a = 0.5$.

Para encontrar el valor óptimo de α, E se expresa en términos de h, m, a y α, y se minimiza con respecto a α. La energía E está dada por

$$E = \frac{-\frac{\hbar^2}{2m}\int_0^a \left[\left(\frac{x}{a} - \frac{x^3}{a^3}\right) + \alpha\left(\frac{x^5}{a^5} - \frac{1}{2}\left(\frac{x^7}{a^7} + \frac{x^9}{a^9}\right)\right)\right]\frac{d^2}{dx^2}\left[\left(\frac{x}{a} - \frac{x^3}{a^3}\right) + \alpha\left(\frac{x^5}{a^5} - \frac{1}{2}\left(\frac{x^7}{a^7} + \frac{x^9}{a^9}\right)\right)\right]dx}{\int_0^a \left[\left(\frac{x}{a} - \frac{x^3}{a^3}\right) + \alpha\left(\frac{x^5}{a^5} - \frac{1}{2}\left(\frac{x^7}{a^7} + \frac{x^9}{a^9}\right)\right)\right]^2 dx} \tag{21.14}$$

Llevando a cabo esta integración obtenemos E en términos de h, m, a y α:

$$E = \frac{\hbar}{2ma^2}\frac{\left(\frac{4}{5} + \frac{116\alpha}{231} + \frac{40247\alpha^2}{109395}\right)}{\left(\frac{8}{105} + \frac{8\alpha}{273} + \frac{1514\alpha^2}{230945}\right)} \tag{21.15}$$

Para minimizar la energía con respecto al parámetro variacional, derivamos esta función con respecto a α, igualando la ecuación resultante a cero y resolviendo para α. Las soluciones son $\alpha = -5.74$ y $\alpha = -0.345$. La segunda de estas soluciones corresponde al mínimo de E. Sustituyendo este valor en la Ecaución (21.15) obtenemos $E = 0.127(h^2/ma^2)$, que es muy próximo al verdadero valor de $0.125(h^2/ma^2)$. La función de prueba optimizada se muestra en la Figura 21.2b. Podemos ver que, eligiendo el valor óptimo de $\alpha, E \to E_0$ y $\Phi \to \psi_0$. No se puede obtener un mejor valor de la energía para esta elección particular de la función de onda de prueba y esto ilustra una limitación del método variacional. La "mejor" energía obtenida depende de la elección de la función de prueba. Por ejemplo, se obtiene una energía menor si se minimiza una función del tipo $\Phi(x) = x^\alpha (a - x)^\alpha$ con respecto a α. Este ejemplo muestra como se puede implementar el método variacional para obtener soluciones aproximadas de la ecuación de Schrödinger.

21.5 El método del campo autoconsistente de Hartree-Fock

Volvamos ahora a nuestro actual problema, a saber, resolver la ecuación de Schrödinger para átomos polielectrónicos. El punto de partida es el uso de la aproximación orbital y el método de Hartree, esquematizado para el átomo de He en la Sección 21.1, pero añadiendo la consideración del principio de exclusión de Pauli. La función de onda antisimétrica con respecto al intercambio de electrones se satisface expresando la función de onda como un determinante de Slater

$$\psi(1,2,3,\ldots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) & \ldots & \phi_m(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) & \ldots & \phi_m(2)\beta(2) \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \phi_1(n)\alpha(n) & \phi_1(n)\beta(n) & \ldots & \phi_m(n)\beta(n) \end{vmatrix} \tag{21.16}$$

en la que las funciones individuales $\phi_j(k)$ son orbitales del átomo de H modificados, como se describirá más tarde. El método de Hartree-Fock es una prescripción de encontrar un único determinante de Slater que da la energía más baja para el átomo en el estado fundamental en ausencia de la correlación electrónica. (Más correctamente, las configuraciones con más de un electrón desapareado requieren más de un determinante de Slater)

Como en el caso del átomo de helio discutido en la Sección 21.1, se supone que los electrones no están correlacionados y que un electrón particular ocupa la distribución de carga electrónica promediada espacialmente de los $n-1$ electrones restantes. Estas aproximaciones reducen la ecuación de Schrödinger de n electrones a n ecuaciones de Schrödinger de un electrón. El método de Hartree-Fock permite calcular los mejores (en el sentido variacional) orbitales de un electrón $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ y las correspondientes energías orbitales ε_i. Las ecuaciones de Schrödinger de un electrón tienen la forma

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_i^{eff}(\mathbf{r}_i)\right)\phi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r}_i), \quad i = 1,\ldots,n \tag{21.17}$$

en la que la energía potencial efectiva que percibe el primer electrón, $V_1^{eff}(\mathbf{r}_1)$, es similar a la de la Ecuación (21.3), pero satisface el requerimiento de que la función de onda sea antisimétrica con respecto al intercambio de los electrones. Hacemos $V_i^{eff}(\mathbf{r}_i)$ esféricamente simétrica, promediando la densidad de probabilidad total sobre las coordenadas angulares en lo que se conoce como **aproximación del campo central**.

Debido al desprecio de la correlación electrónica, y la aproximación del campo central, la distribución de carga es esféricamente simétrica y, por tanto, la parte angular de las funciones de onda es idéntica a las soluciones para el átomo de hidrógeno. Esto significa que *la nomenclatura de los orbitales s, p, d, . . . derivada para el átomo de hidrógeno permanece intacta para los orbitales monoelectrónicos de todos los átomos*. Lo que falta por determinar son las soluciones de la parte radial de la ecuación de Schrödinger.

Para optimizar la parte radial de la función de onda determinantal, se usa el método variacional bosquejado en la Sección 21.4. ¿Qué funciones se usarán como funciones individuales $\phi_j(k)$ en el determinante? En lugar de usar las funciones propias el átomo de hidrógeno, se usan funciones modificadas que difieren de las funciones propias del átomo de hidrógeno en varias cosas. Lo más importante es que se introduce una carga nuclear zeta (ζ) que se menor que la verdadera carga nuclear. Zeta tiene en cuenta que los electrones más externos están apantallados por los otros electornes de la carga nuclear completa. Cada orbital monoelectrónico del determnante de Slater se expresa como combinación lineal de orbitales hidrogenoides y los coeficientes de la combinación lineal de cada una de las funciones orbitales se emplean como parámetros variacionales. Se optimizan separadamente los valores de ζ.

Esto describe la entrada de un cálculo de las energías orbitales, pero hay un problema de procedimiento en el cálculo. Para resolver la ecuación de Schrödinger para el electrón 1, se debe conocer $V_1^{ef}(\mathbf{r}_1)$ y esto significa que debemos conocer la forma funcional de los demás orbitales $\phi_2(\mathbf{r}_2), \phi_3(\mathbf{r}_3), \ldots, \phi_n(\mathbf{r}_n)$. Esto también ocurre con los $n-1$ electrones restantes. En otras palabras, debe conocerse la respuesta para resolver el problema.

Para salir de esta incertidumbre se usa un procedimiento iterativo. Se hace una elección razonable para un conjunto inicial de orbitales. Usando estos orbitales, se calcula un potencial efectivo y se calcula, a su vez, la energía y funciones orbitales para cada uno de los n electrones. Estos resultados se usan para refinar la elección inicial de los orbitales y se repite el procedimiento para todos los electrones hasta que las soluciones para las energías y los orbitales son autoconsistentes, significando que no cambian significativamente en una iteración posterior. Este procedimiento, acoplado con el método variacional para optimizar los parámetros de los orbitales, es muy efectivo para obtener los mejores orbitales monoelectrónicos y las energías correspondientes para los átomos polielectrónicos, en ausencia de las correlaciones electrónicas. En el Capítulo 27 se discuten cálculos más precisos que incluyen correlación electrónica, en el contexto de la Química Computacional.

La energía total del átomo en el estado fundamental es un resultado importante de los cálculos Hartree-Fock, porque proporciona una medida de la precisión del cálculo. Esto es cierto porque la energía calculada con el método variacional es mayor que la ver-

TABLA 21.1

Cargas nucleares efectivas para átomos seleccionados

	H(1)							He(2)
1s	1.00							1.69
	Li (3)	**Be(4)**	**B (5)**	**C (6)**	**N(7)**	**O(8)**	**F(9)**	**Ne(10)**
1s	2.69	3.68	4.68	5.67	6.66	7.66	8.65	9.64
2s	1.28	1.91	2.58	3.22	3.85	4.49	5.13	5.76
2p			2.42	3.14	3.83	4.45	5.10	5.76

dadera energía. Por tanto, cualquier cambio en los orbitales que de lugar a una energía menor generará una función de onda mejor. Podíamos pensar que la energía total está dada por $E_{total} = \sum_j \varepsilon_j$ donde la suma se extiende a todos los electrones. Sin embargo, esta fórmula es incorrecta por la razón siguiente: para calcular la energía orbital ε_1, el método del campo autoconsistente tiene en cuenta la interacción repulsiva entre los electrones 1 y 2. Lo mismo es cierto para el cálculo de ε_2. Por tanto, la suma de las energías orbitales contará dos veces la interacción repulsiva de los electrones 1 y 2 (al igual que los otros pares de electrones). Para obtener E_{total}, se debe corregir esta doble cuenta de la energía repulsiva. No deducimos este resultado, pero se puede demostrar que para los átomos de capa cerrada,

$$E_{total} = 2\sum_i \varepsilon_i - \sum_i \sum_{j>i} (2J_{ij} - K_{ij}) \tag{21.18}$$

donde la suma se extiende a los orbitales ocupados. La restricción en el índice de la suma para j en la doble suma asegura que la interacción repulsiva entre los electrones i y j y entre j e i no se consideran ambas. El segundo término de esta ecuación contiene las integrales de Coulomb y de intercambio J_{ij} y K_{ij}, que se discuten en la Sección Suplemento 21.10 y en el Capítulo 23. En este punto, simplemente vemos la segunda parte de la Ecuación (21.18) como consecuencia de las interacciones repulsivas entre los electrones.

Los cálculos Hartree-Fock se han llevado a cabo para todos los elementos de la tabla periódica y los resultados más importantes de tales cálculos para nuestros propósitos, son las energías orbitales ε_i y la carga nuclear efectiva, ζ. Zeta tiene en cuenta que un electrón lejano al núcleo experimenta una carga nuclear efectiva más pequeña que la experimentada por los electrones internos. Esto se puede ver en la Figura 21.1. Para los electrones en cuestión, parece, como pensamos, que la carga nuclear se ha reducido debido a la presencia de las otras nubes de electrones. Este efecto es particularmente importante para los electrones de valencia y decimos que están apantallados de la carga nuclear completa por los electrones del core. La Tabla 21.1 muestra ζ para todos los orbitales ocupados de los primeros 10 átomos de la Tabla periódica. La diferencia entre la carga nuclear verdadera y ζ es una medida directa del apantallamiento. La carga nuclear efectiva ζ es casi igual a la carga nuclear del orbital 1*s*, pero cae muy rápidamente para el electrón más externo, conforme aumenta el número cuántico principal. Mientras los electrones con valor n pequeño son muy efectivos apantallando electrones con mayores valores de n de la carga nuclear completa, los de la misma capa son mucho menos efectivos. Por tanto $Z - \zeta$ aumenta conforme nos movemos a lo largo de la Tabla Periódica. Sin embargo, como muestra el Problema Ejemplo 21.3, estan implicados algunos efectos sutiles.

PROBLEMA EJEMPLO 21.3

La carga nuclear efectiva vista por un electrón 2*s* del Li es 1.28. Podíamos esperar que este número fuera 1.0 en lugar de 1.28. ¿Por qué ζ es mayor que 1? Similarmente, explique la carga nuclear efectiva vista por un electrón 2*s* del carbono.

Solución

La carga nuclear efectiva, que para un electrón 2s en el Li será sólo de 1.0 si toda la carga asociada a los electrones 1s está localizada entre el núcleo y la capa 2s. Cómo muestra la Figura 20.10, una fracción significativa de la carga está localizada más lejos del núcleo que la capa 2s, y algo de la carga está muy próxima al núcleo. Por tanto, la carga nuclear efectiva vista por los electrones 2s se reduce a un número más pequeño que 2. Sobre la base del argumento presentado para el Li, esperamos que el apantallamiento por los electrones 1s en el carbono sea incompleto y podría esperarse que fuera mayor de 4 la carga nuclear efectiva soportada por los electrones 2s del carbono. Sin embargo, el carbono tiene cuatro electrones en la capa $n = 2$, y pese a que el apantallamiento por los electrones de la misma capa, es menos efectivo que el apantallamiento por los electrones de las capas internas, el efecto total de los cuatro electrones $n = 2$ reduce la carga nuclear efectiva soportada por los electrones 2s a 3.22.

Volvamso a ocuparnos de las energías orbitales ε_i. ¿Qué observables se pueden asociar a las energías orbitales? La conexión más significativa de ε_i con las propiedades físicas es la energía de ionización. En una aproximación razonable, ε_i para el orbital más alto ocupado es la primera **energía de ionización**. Esta asociación se conoce como **teorema de Koopmans.** Por analogía, ε_i para el orbital más bajo desocupado dará la afinidad electrónica para un átomo particular. Sin embargo, los cálculos de **afinidad electrónica** son mucho menos precisos que las energías de ionización en el límite de Hartree-Fock. Por ejemplo, la primera energía de ionización calculada para el F basada en ε_i para el orbital ocupado más alto es 19.95 eV. Este valor difiere en un 15% del valor experimental 17.42 eV. La afinidad electrónica del F basada en ε_i para el orbital más bajo desocupado es negativa. Este resultado predice que el ión F^- es menos estable que el átomo neutro, contrario al experimento. Una estimación mejor de la afinidad electrónica del F se obtiene comparando las energías totales de F y F^-. Esto da un valor positivo de 1.22 eV para la afinidad electrónica. Sin embargo, este valor todavía difiere significativamente del valor experimental 3.34 eV. Para obtener resultados precisos de la energía de ionización y la afinidad electrónica de los átomos son necesarios cálculos más precisos, incluyendo la correlación electrónica como se discute en el Capítulo 27.

Un resultado importante de los cálculos Hartree-Fock es que la ε_i para átomos polielectrónicos depende del número cuántico principal n y del número cuántico del momento angular l. En una capa de número cuántico principal n, $\varepsilon_{ns} < \varepsilon_{np} < \varepsilon_{nd} < ....$ Esto no fue así para el átomo de H. Este resultado se puede comprender considerando las funciones de distribución radial mostradas en la Figura 21.3. Como discutimos en el Capítulo 20, esta función proporciona la probabilidad de encontrar un electrón a una distancia dada del núcleo. La energía potencial asociada a la atracción entre el núcleo y los electrones se comporta como $1/r$, de forma que su magnitud aumenta sustancialmente conforme los electrones están más próximos al núcleo. El máximo subsidiario cerca de $r = a_0$ en la función de distribución radial 3s, indica que hay una probabilidad elevada de encontrar el electrón 3s próximo al núcleo, más

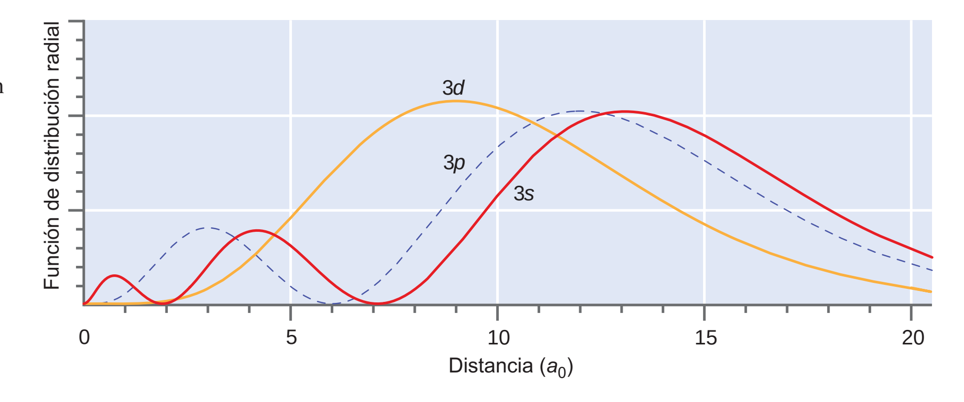


FIGURA 21.3
Distribuciones de probabilidad radial para los orbitales 3s, 3p y 3d del átomo de H en función de la distancia, en unidades de a_0.

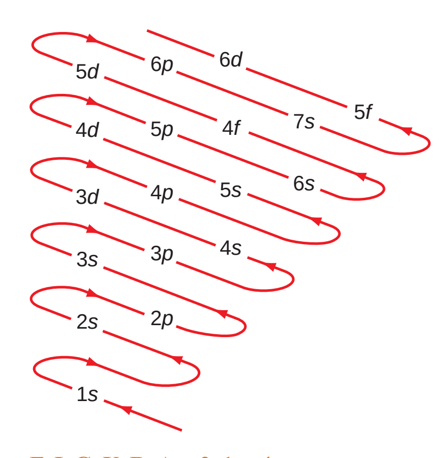


FIGURA 21.4
Se describe mediante la línea roja el orden en el que se llenan los orbitales de los átomos polielectrónicos para la mayoría de los átomos.

que los electrones $3p$ y $3d$. Por tanto, el electrón $3s$ no experimenta el mismo grado de apantallamiento de la carga nuclear que los electrones $3p$ y $3d$. Esto da lugar a que el electrón esté más fuertemente ligado al núcleo y, por tanto, la energía orbital es menor que para los electrones $3p$ y $3d$. Se puede usar el mismo argumento para razonar por qué la energía orbital $3p$ es más baja que para el orbital $3d$.

Es importante comprobar que debido a la forma en que se calculan, las ε_i tienen un significado diferente del de los niveles de energía del átomo de hidrógeno. Nótese que ε_i para un átomo polielectrónico depende de la configuración que hemos supuesto porque ε_i se determina promediando la distribución radial de los demás electrones. Por ejemplo, la distribución electrónica es diferente para las configuraciones $4s^2 3d^1$, $4s^1 3d^2$, y $4s^0 3d^3$ del escandio y, por tanto ε_{4s}, y ε_{3d} serán distintas para estas configuraciones, lo mismo que ocurrirá con el Sc^+ y Sc^{2+}. Concluimos que no hay unos únicos valores de ε_{4s} y ε_{3d} independientes de la configuración para el escandio o para cualquier otro átomo polielectrónico. Este no es lo que ocurre con el átomo de hidrógeno.

Haciendo uso de la Figura 21.4 que muestra el orden general en el que se llenan los orbitales, se pueden obtener las configuraciones conocidas de la mayoría de átomos. Esta secuencia se conoce como **principio de Aufbau**. Nótese que hay átomos que se desvian de este orden. Esta secuencia, también es el orden, generalmente creciente, en el que se obtienen las energías orbitales en los cálculos Hartree-Fock. Con frecuencia se afirma que este orden relativo explica las configuraciones electrónicas de los átomos de la tabla periódica. ¿Qué es erróneo en esta afirmación? La estabilidad de una configuración electrónica se determina con relación a otra mediante la energía total del átomo, pero como muestra la Ecuación (21.18), la energía total no es la suma de las energía orbitales. Por tanto, las consideraciones de estabilidad no se pueden basar solamente en las energías orbitales.

Para ilustrar esto vamos a considerar las configuraciones conocidas de la primera serie de transición mostrada en la Tabla 21.2. Discutimos la configuración anómala del Cr con más detalle más adelante en este capítulo, cuando discutamos las reglas de Hund. Los cálculos Hartree-Fock muestran que el orbital $4s$ está más bajo en energía que el orbital $3d$ para los estados fundamentales de K y Ca, pero el orden es el inverso en los otros elementos. ¿Se explica el orden en el que se llenan las subcapas s y d por la energía relativa de los orbitales? Si esto fuera asi, se prediciría una configuración descrita por $[Ar]4s^0 3d^n$ con $n = 3, \ldots, 10$ para la secuencia escandio-niquel. [Ar] es una abreviatura de la configuración del estado fundamental del Ar neutro.

Como desmostró L. G. Vanquickenbourne et al. [*J. Chemical Education* 71 (1994), 469–471], las configuraciones observadas se pueden explicar si en lugar de las energías orbitales se comparan las energías totales de las distintas configuraciones posibles. Demostramos que en el átomo neutro es favorable llenar el orbital s antes que el orbital d considerando el coste energético del movimiento de un electrón $4s$ al orbital $3d$. El ΔE de tal promoción $4s^2 3d^n \rightarrow 4s^1 3d^{n+1}$ viene dado por

$$\Delta E(4s \rightarrow 3d) \cong (\varepsilon_{3d} - \varepsilon_{4s}) + \left[E_{repulsiva}(3d,3d) - E_{repulsiva}(3d,4s)\right] \qquad (21.19)$$

TABLA 21.2
Configuraciones para átomos de la cuarta fila

Carga nuclear	Elemento	Configuración electrónica	Carga nuclear	Elemento	Configuración electrónica
19	K	$[Ar]4s^1$	25	Mn	$[Ar]4s^2 3d^5$
20	Ca	$[Ar]4s^2$	26	Fe	$[Ar]4s^2 3d^6$
21	Sc	$[Ar]4s^2 3d^1$	27	Co	$[Ar]4s^2 3d^7$
22	Ti	$[Ar]4s^2 3d^2$	28	Ni	$[Ar]4s^2 3d^8$
23	V	$[Ar]4s^2 3d^3$	29	Cu	$[Ar]4s^1 3d^{10}$
24	Cr	$[Ar]4s^1 3d^5$	30	Zn	$[Ar]4s^2 3d^{10}$

Esta ecuación es una aplicación específica de la Ecuación (21.18). El segundo tèrmino de la Ecuación (21.19) representa la diferencia de las energía relativas de las dos configuraciones. La diferencia en la energía total de las dos configuraciones es un balance entre las energías orbitales y la repulsión electrostática de los electrones implicados en la promoción. Como los electrones d están más localizados que los electrones s, las energías repulsivas siguen el orden $E_{repulsiva}(3d,3d) > E_{repulsiva}(3d,4s) > E_{repulsiva}(4s,4s)$. Para esta serie de los metales de transición, la magnitud del término repulsivo es mayor que la magnitud de la diferencia de las energías orbitales. Por tanto, aún pensando que $(\varepsilon_{3d} - \varepsilon_{4s}) < 0$ para el escandio, la promoción $4s^2 3d^1 \rightarrow 4s^0 3d^3$ no ocurre porque la disminución de energía de las energías orbitales sería mayor que el incremento de energía resultante por la repulsión electrónica. Por tanto, el Sc tiene la configuración $[Ar]4s^2 3d^1$ en lugar de $[Ar]4s^0 3d^3$.

Estos cálculos también explican la, aparentemente anómala, configuración para los iones con doble carga positiva en la secuencia escandio–zinc, que son $[Ar]4s^0 3d^n$ con $n = 1, \ldots, 10$. La remoción de dos electrones aumenta significativamente la carga nuclear efectiva que soportan los electrones restantes. Como resultado, ambas ε_{4s} y ε_{3d} bajan substancialmente, pero ε_{3d} baja más. Por tanto, $\varepsilon_{3d} - \varepsilon_{4s}$ se hace más negativo. Ahora la magnitud del término repulsivo es menor que la magnitud de la diferencia de las energías orbitales. Como consecuencia, las configuraciones doblemente ionizadas son las que corresponden al llenado el orbital 3d más bajo, antes que el orbital 4s.

Recordemos que los cálculos Hartree-Fock desprecian la correlación electrónica. Por tanto, la energía total es mayor que la energía verdadera en una cantidad denominada energía de correlación. Por ejemplo, la energía de correlación para el He es 110 kJ mol^{-1}. Esta cantidad aumenta aproximadamente de forma lineal con el número de pares de electrones del átomo. Pese a que la energía de correlación es un porcentaje pequeño de la energía total del átomo (1.4% para el He), presenta un problema en la aplicación de los cálculos Hartree-Fock a problemas químicos, por la siguiente razón: en las reacciones químicas no estamos interesados en las energías totales de los reactantes y los productos, sino más bien en la diferencia entre la energía de Gibbs y la entalpía de los reactantes y productos. Estos cambios son del orden de 100 kJ mol^{-1}, de forma que los errores en los cálculos quimicocuánticos que provienen de despreciar la correlación electrónica pueden llegar a ser significativos en los cálculos de las funciones termodinámicas. Sin embargo, el efecto de despreciar la correlación es menor con frecuencia que lo que podría esperarse, porque el error es similar en reactantes y productos. Por tanto, en primer orden, se cancela cuando se calculan los cambios de las funciones termodinácimas en una reacción química. Además, debido al trabajo coordinado de muchos químicos cuánticos a lo largo de décadas, se ha probado que posible hacer correcciones que tienen en cuenta el desprecio de la correlación electrónica. Esto ha hecho posible calcular funciones termodinámicas, energías de activación y diagramas de fases para muchas reacciones para las que sería muy difícil obtener datos experimentales. Resolviendo los problemas del Capítulo 27, se comprobará esta afirmación.

21.6 Comprensión de las tendencias en la tabla periódica a partir de cálculos Hartree-Fock

Resumimos brevemente los principales resultados de los cálculos Hartree-Fock para átomos:

- La energía orbital depende de ambos n y l. En una capa de número cuántico principal n, $\varepsilon_{ns} < \varepsilon_{np} < \varepsilon_{nd} < \ldots$.
- Los electrones en un átomo polielectrónico están apantallados de la carga total nuclear por los otros electrones. Los apantallamientos se pueden modelar en términos de una carga nuclear efectiva. Los electrones del core son más efectivos apantallando que los electrones más externos de la misma capa.

- La configuración del estado fundamental para un átomo es consecuencia de un balance entre las energías orbitales y la repulsión electrón-electrón.

Usando el método de Hartree-Fock además de las energía orbitales se pueden calcular dos parámetros que son muy útiles para comprender las tendencias químicas de la tabla periódica. Son el radio atómico covalente y el grado en el que los átomos aceptan o donan electrones a otros átomos en una reacción. Se obtiene una buena coincidencia con los radios de van der Waals calculando los radios de la esferas que contienen el 98% de la carga electrónica. Este radio se determina por la carga efectiva que soportan los electrones en la capa de valencia. Debido a que los resultados Hartree-Fock se basan en cálculos numéricos, no es posible escribir una fórmula única que relacione ζ con el radio atómico. Sin embargo, es útil retornar al modelo crudo de un átomo de hidrógeno con una carga efectiva ζ para modelar los electrones de valencia en átomos polielectrónicos. Para un átomo, tal como el hidrogenoide, las energías orbitales son proporcionales a $-\zeta^2/n^2$ y el radio es, aproximadamente, proporcional a n^2/ζ. Se puede esperar un comportamiento similar para los átomos polielectrónicos. La serie abreviada de valores de ζ mostrada anteriormente en la Tabla 21.1 muestra que ζ aumenta cuando se recorre la tabla periódica. Por tanto, el radio decrece y la primera energía de ionización aumenta a lo largo de un periodo, donde n es constante. Similarmente, bajando en la tabla periódica, el radio aumenta porque n^2 aumenta más rápidamente que ζ.

El grado en el que los átomos aceptan o donan electrones a otros átomos en una reacción está íntimamente relacionado con la primera energía de ionización y la afinidad electrónica, que nosotros asociamos con los orbitales HOMO y LUMO. Por ejemplo, la energía de esos orbitales nos permite predecir cuándo las especies iónicas del NaCl se describen mejor mediante Na^+Cl^- o Na^-Cl^+. La formación de los iones Na^+ y Cl^- a separación infinita requiere

$$\Delta E = E^{Na}_{ionización} - E^{Cl}_{afinidad\ electrónica} = 5.14\ \text{eV} - 3.61\ \text{eV} = 1.53\ \text{eV} \qquad (21.20)$$

La formación de los iones con las cargas opuestas requiere

$$\Delta E = E^{Cl}_{ionización} - E^{Na}_{afinidad\ electrónica} = 12.97\ \text{eV} - 0.55\ \text{eV} = 12.42\ \text{eV} \qquad (21.21)$$

En cada caso, se gana energía adicional uniendo ambos iones. Está favorecida claramente la formación de Na^+Cl^- frente a Na^-Cl^+. El concepto de **electronegatividad**, que viene dada por el símbolo χ, cuantifica esta tendencia de los átomos a atraer o donar electrones a otros átomos a través de un enlace químico. Debido a que los gases nobles del grupo VIII no forman enlaces químicos (con muy pocas excepciones), no tienen asignados valores de χ.

Existen varias definiciones de electronegatividad (que no tiene unidades), pero todas dan lugar a similares resultados cuando se escalan en el mismo rango numérico. Por ejemplo, χ definida por Mulliken es proporcional al valor medio de la primera energía de ionización y la afinidad electrónica. Sobre la base de esta definición, para un átomo que tiene una gran energía de ionización y una alta afinidad elctrónica, los orbitales atómicos más alto ocupado y más bajo sin ocupar tienen energía similar. Por tanto, el átomo tiene una alta electronegatividad. Similarmente, un átomo que tiene una pequeña energía de ionización y una pequeña afinidad electrónica tiene una baja electronegatividad. Pequeños valores de χ favorecen la donación de electrones, y grandes valores favorecen la aceptación. Debido a esta correlación, los elementos que forman los metales, en los que uno o más electrones de valencia están deslocalizados y tienen una baja energía de ionización, tienen valores pequeños de χ. En contraste, los no metales tienen valores altos de χ . Los enlaces químicos entre átomos con grandes diferencias en χ tienen un fuerte carácter iónico debido a que ocurre una transferencia significativa de electrones. Los enlaces químicos entre los átomos que tienen valores similares de χ son muy covalentes, porque no hay fuerza directora de la transferencia electrónica.

La Figura 21.5 compara los valores de los radios atómicos, primera energía de ionización, y χ en función del número atómico, hasta $Z = 55$. Este intervalo barre un periodo en el que sólo está lleno el orbital 1s, dos periodos cortos en los que sólo están llenos los orbitales s y p y dos periodos largos en los que los orbitales d también están llenos. Comenzando con los radios covalentes, veamos las tendencias que predicen los valores calculados de ζ y el modelo del átomo

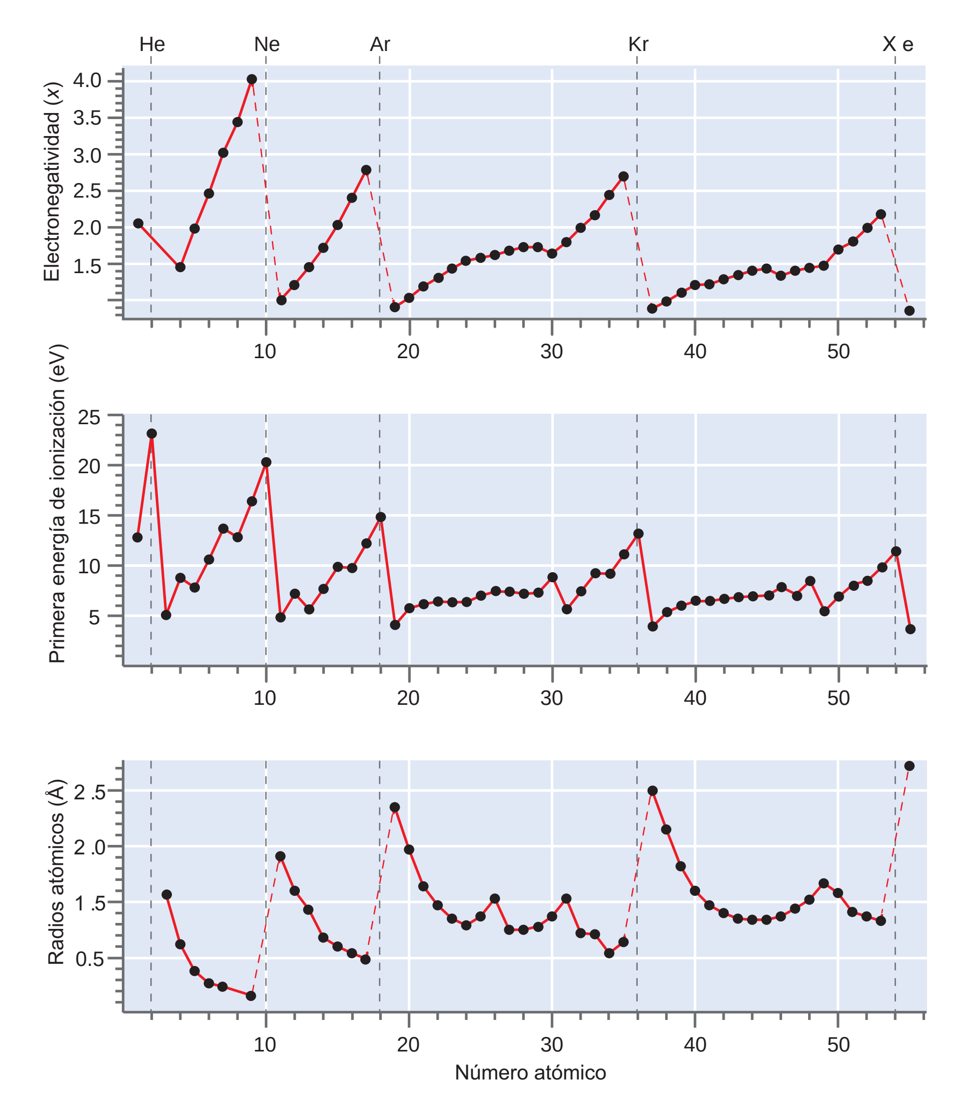


FIGURA 21.5
Se representan la electronegatividad, la primera energía de ionización y los radios atómicos covalentes en función del número atómico para los primeros 55 elementos. Las líneas verticales de trazos marcan la terminación de cada periodo.

de hidrógeno. Los radios generalmente disminuyen continuamente a lo largo de un periodo, pero aumentan abruptamente conforme crece n al moverse en el periodo siguiente. Moviéndose hacia abajo en una columna de la tabla periódica, el radio crece con n. Los radios pequeños están acoplados con gran ζ, y esta combinación da lugar a energías de ionización grandes. Por tanto, los cambios en la energía de ionización siguen la tendencia opuesta a la de los radios atómicos. La energía de ionización cae al descender en una columna, sugiriendo que n aumenta más que ζ.

La electronegatividad sigue el mismo patrón que la energía de ionización. Esto es comprensible, porque un átomo con una energía de ionización elevada es un candidato improbable para dar un electrón a otro átomo. Debido a que una alta energía de ionización corresponde a un orbital atómico más alto ocupado, poco ligado, es parecido a que el orbital atómico desocupado más bajo (el siguiente nivel más alto) también será relativamente fuertemente enlazante. Por tanto, un átomo con una gran energía de ionización es también probable que tenga una gran afinidad electrónica. Esta decsripción cualitativa se puede ilustrar con el flúor, que es aceptor de electrones y el litio que es un dador de electrones. El flúor tiene unos valores de energía de ionización y afinidad electrónica de 17.42 y 3.40 eV y su χ es 4.10. Como el litio tiene una χ de 0.97, esperamos que tenga valores mucho más pequeños de la energía de ionización y la afinidad electrónica. De hecho, esos valores son 0.98 y 0.62 eV, respectivamente. Nótese que estos valores son consistentes con que el Li sea un metal y el flúor un no metal.

21.7 Buenos números cuánticos, términos, niveles y estados

¿Cómo se asignan los números cuánticos en los átomos polielectrónicos? Al describir las funciones propias de la energía total del átomo de H, se usaron los números cuánticos n, l, m_l y m_s. Estos números cuánticos son valores propios de los operadores $\hat{H}$, $\hat{l}^2$, $\hat{l}_z$ y $\hat{s}_z$. Se puede demostrar que los valores propios de un operador dado son independientes del tiempo solamente si el operador conmuta con $\hat{H}$. Los números cuánticos del átomo de H son **buenos números cuánticos** porque la serie de operadores $\hat{l}^2$, $\hat{l}_z$, $\hat{s}^2$ y $\hat{s}_z$ commutan con el operador energía total $\hat{H}$. Los operadores que generan buenos números cuánticos son de particular interés para nosotros para obtener los valores de los observables independientes del tiempo en átomos y moléculas.

Sin embargo, insistimos en que n, l, m_1 y m_s no son buenos números cuánticos para ningún átomo o ion polielectrónico. Por tanto, debemos encontrar otra serie de números cuánticos cuyos operadores correspondientes conmuten con $\hat{H}$. Un modelo útil para describir los átomos con $Z < 40$ es componer vectores suma de momentos angulares orbitales y de espín, separadamente, generando los vectores momento orbital y de espín total $\mathbf{L}$ y $\mathbf{S}$. Solamente contribuyen a estas sumas los electrones de las subcapas sin llenar:

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i \qquad \mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i \tag{21.22}$$

Como ya hemos discutido en el Capítulo 18 para $\mathbf{l}$, las longitudes de $\mathbf{L}$ y $\mathbf{S}$ son $\sqrt{L(L+1)}\hbar$ y $\sqrt{S(S+1)}\hbar$, respectivamente. En la Sección 21.8 se discute cómo se determinan los números cuánticos L y S para una configuración dada.

La Figura 21.6 ilustra la adición vectorial en Física Clásica. Nótese que para llevar a cabo las sumas vectoriales, se deben conocer las tres componentes de los vectores. Sin embargo, de las reglas de conmutación entre $\hat{l}_x$, $\hat{l}_y$ y $\hat{l}_z$ [*véase* la Ecuación (18.31)] se sigue que en Mecánica Cuántica sólo se pueden conocer la longitud de un vector momento angular y una de sus componentes. Esto significa que la suma que se muestra en la Figura 21.6, realmente no puede llevarse a cabo. En cambio, es fácil componer la suma M_L porque las componentes l_{zi} se suman como escalares, $M_L = \sum_i l_{zi}$. Como veremos más adelante, es suficiente conocer M_L y M_S para determinar los buenos números cuánticos L y S.

A continuación discutimos los operadores $\hat{L}^2$, $\hat{L}_z$, $\hat{S}^2$ y $\hat{S}_z$. Todos estos operadores conmutan con $\hat{H}$ para átomos polielectrónicos. Las letras mayúsculas de los operadores indican la resultante para todos los electrones de las subcapas del átomo no completas. Esos operadores se definen mediante

$$\hat{S}_z = \sum_i \hat{s}_{z,i} \quad \text{y} \quad \hat{S}^2 = \left(\sum_i \hat{s}_i\right)^2$$
$$\hat{L}_z = \sum_i \hat{l}_{z,i} \quad \text{y} \quad \hat{L}^2 = \left(\sum_i \hat{l}_i\right)^2 \tag{21.23}$$

en los que el índice i indica los electrones individuales. Los buenos números cuánticos para los átomos polielectrónicos son L, S, M_L y M_S.

Como podemos inferir a partir de la Ecuación (21.23), el cálculo de $\hat{S}^2$ es, a veces, complejo y no lo discutimos aquí. En cambio, $\hat{S}_z$ se puede calcular fácilmente como se muestra en el Problema Ejemplo 21.4.

FIGURA 21.6
Descripción de la suma clásica de tres vectores momento angular. Mientras es necesario conocer la dirección de cada vector para calcular $\mathbf{L}$, no lo es para calcular M_L. Como se discutió en la Sección 18.8, cada vector momento angular necesita ser representado mediante un cono consistente con las relaciones de conmutación entre $\hat{L}_x, \hat{L}_y$ y $\hat{L}_z$.

PROBLEMA EJEMPLO 21.4

¿Es $\psi(1,2) = 1s(1)\,\alpha(1)\,1s(2)\,\beta(2) - 1s(2)\,\alpha(2)\,1s(1)\,\beta(1)$ una función propia del operador $\hat{S}_z$? Si es así, ¿cuál es su valor propio M_S?

Solución

$$\hat{S}_z = \hat{s}_z(1) + \hat{s}_z(2) \text{ donde } \hat{s}_z(i) \text{ sólo actua sobre el electrón } i$$

$$\begin{aligned}
\hat{S}_z\psi(1,2) &= (\hat{s}_z(1) + \hat{s}_z(2))\psi(1,2) \\
&= (\hat{s}_z(1) + \hat{s}_z(2))\left[1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) - 1s(2)\alpha(2)1s(1)\beta(1)\right] \\
&= (\hat{s}_z(1))\left[1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) - 1s(2)\alpha(2)1s(1)\beta(1)\right] \\
&\quad +(\hat{s}_z(2))\left[1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) - 1s(2)\alpha(2)1s(1)\beta(1)\right] \\
&= \frac{\hbar}{2}\left[1s(1)\,\alpha(1)\,1s(2)\,\beta(2)\right] + \frac{\hbar}{2}\left[1s(2)\,\alpha(2)\,1s(1)\,\beta(1)\right] \\
&\quad -\frac{\hbar}{2}\left[1s(1)\,\alpha(1)\,1s(2)\,\beta(2)\right] - \frac{\hbar}{2}\left[1s(2)\,\alpha(2)\,1s(1)\,\beta(1)\right] \\
&= \left(\frac{\hbar}{2} - \frac{\hbar}{2}\right)\left[1s(1)\,\alpha(1)\,1s(2)\,\beta(2) - 1s(2)\,\alpha(2)\,1s(1)\,\beta(1)\right] = 0 \times \psi(1,2)
\end{aligned}$$

El resultado muestra que la función de onda es función propia de $\hat{S}_z$ con $M_S = 0$.

Pese a que la configuración es una vía muy útil para describir la estructura electrónica de los átomos, no especifica completamente el estado cuántico de los átomos polielectrónicos porque se basa en los números cuánticos monoelectrónicos n y l. En el resto de este capítulo, el objetivo va más allá de la descripción de la configuración para hacer surgir los buenos números cuánticos de los átomos polielectrónicos. Haciéndolo así, se añade una interacción más al operador energía total. Sabemos que las partículas cargadas que tienen un momento angular neto no nulo, también tienen un momento magnético. En los átomos, esto es cierto para **L** si $L > 0$ y para **S** si $S > 0$. El espín y los momentos magnéticos orbitales pueden interactuar a través del **acoplamiento espín–órbita** en este siguiente nivel de aproximación más alto, igual que interactúan dos barras de imán. En estas condiciones, los operadores $\hat{L}^2$, $\hat{L}_z$, $\hat{S}^2$ y $\hat{S}_z$ no conmutan con $\hat{H}$, sino que lo hacen los operadores $\hat{J}^2$ y $\hat{J}_z$ donde **J** es el **momento angular total** definido por

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \tag{21.24}$$

que conmuta con $\hat{H}$. En este caso, los únicos buenos números cuánticos son J y M_J, la proyección de J sobre el eje z. En la Figura 21.7 se describe este proceso de aproximaciones sucesivas. ¿En qué condiciones son válidos estos diferentes modelos?

Teniendo en cuenta la repulsión electrón–electrón e invocando el principio de exclusión de Pauli una configuración se desdobla en términos. Un **término** es un grupo de estados que tiene los mismos valores de L y S. Es apropiado describir los estados de los átomos polielectrónicos mediante términos para átomos con una carga nuclear Z < 40, debido a que el efecto del desdoblamiento espín–órbita es pequeño en este caso. L y S son "bastante buenos" números cuánticos para esos átomos. Bastante buenos significa que la diferencia de energía entre niveles en un término es muy pequeña comparado con la separación de energía de los términos. Sin embargo, para átomos con $Z >$ 40, se debe tener en cuenta el desdoblamiento espín–órbita. Para esos átomos, los únicos buenos números cuánticos son J y M_J. Un **nivel** es un grupo de $2J + 1$ estados que tienen los mismos valores

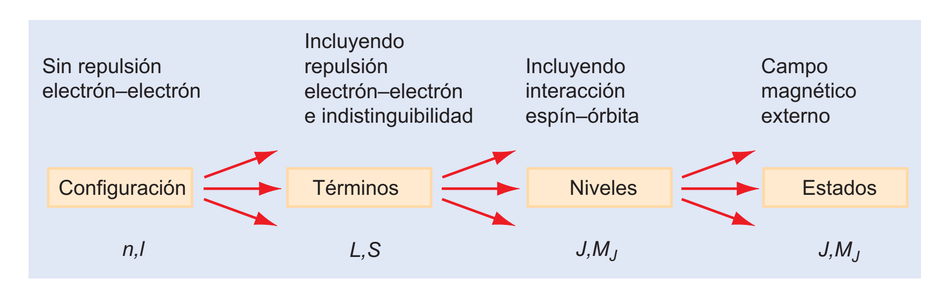


FIGURA 21.7
La línea superior muestra el nivel de aproximación, la segunda muestra el grupo de estados que son degenerados en energía, y la línea inferior muestra los buenos números cuánticos de cada nivel de aproximación.

de J, y puede ser grande la separación de energía entre los niveles. La energía sólo depende de J. En un campo magnético externo, los niveles se desdoblan, además, en **estados** que tienen los mismos valores de J, pero diferentes valores de M_J. En este caso, la energía depende de ambos, J y M_J.

El número de términos, niveles y estados que provienen de una única configuración dependen de la configuración de las subcapas no llenas. Para el átomo de hidrógeno con función de espín α o β, la configuración $1s$ da lugar a un único término, nivel y estado. Para el átomo de carbono, la configuración $1s^2 2s^2 2p^2$ da lugar a tres términos, cinco niveles y 15 estados. La distinción entre configuraciones, términos, niveles y estados es crucial para comprender la espectroscopía atómica. En las siguientes secciones, discutimos esta terminología, comenzando por preguntarnos cómo afecta S a la energía de los átomos polielectrónicos.

21.8 La energía de una configuración depende de ambos momentos, angular orbital y de espín

Volvamos a que la energía de un átomo depende de cuando los espines están apareados o desapareados. Esta afirmación se probará en la Sección Suplemento 21.10. Si un átomo tiene al menos dos electrones desapareados (electrones en orbitales que están ocupados sólo por uno), entonces el átomo puede tener más de un valor de S y la energía total del átomo dependerá de S. Por ejemplo, este es el caso del He en la configuración $1s^1 2s^1$. Como ambos electrones tienen $l = 0$, $|\mathbf{L}| = 0$. El objetivo de esta discusión es demostrar que hay dos valores diferentes de $|\mathbf{S}|$ consistentes con la configuración $1s^1 2s^1$ y para formular las funciones de onda antisimétricas para cada valor de S.

¿Cómo escribimos las funcíondes de onda anstisimétricas para el He $1s^1 2s^1$? En lo que sigue, el lector se dará cuenta de la nomenclatura que diferencia a operadores, números cuánticos, vectores y magnitud de los vectores. Tengamos en cuenta que los operadores momento angular de espín siguen, exactamente, las mismas reglas que discutimos para los operadores momento angular orbital en el Capítulo 18.

Recordemos que un electrón individual se puede caracterizar por un vector momento angular de espín, de magnitud $|\mathbf{s}| = \sqrt{s(s+1)}\,\hbar$, donde el número cuántico s sólo puede tener un único valor $s = 1/2$. El vector $\mathbf{s}$ tiene $2s + 1 = 2$ posibles orientaciones en la componente z, $s_z = \pm 1/2\,\hbar$. Decimos que dos espines sólo pueden ser **espines paralelos**, $\alpha(1)\alpha(2)$ y $\beta(1)\beta(2)$, o **espines antiparalelos**, $\alpha(1)\beta(2)$ y $\beta(1)\alpha(2)$.

Mirando la Figura 21.8, podemos observar que sumando las componentes escalares m_s para los dos electrones en cada una de las cuatro posibles combinaciones, obtenemos dos veces los valores $M_S = m_{s1} + m_{s2} = 0$, así como $M_S = m_{s1} + m_{s2} = +1$ y $M_S = m_{s1} + m_{s2} = -1$. Sorprendentemente, se pueden deducir los valores posibles de S para el He en la configuración $1s^1 2s^1$ usando sólo esta información. Sabemos que $S \geq |M_S|$ porque el momento angular de espín sigue las mismas reglas que el momento angular orbital. Debido a que no hay un valor de $M_S > 1$ entre estos alineamientos de espín, $M_S = \pm 1$ sólo es consistente con $S = 1$. Debido a que M_S toma todos los valores enteros entre $+S$ y $-S$, el grupo $S = 1$ debe incluir

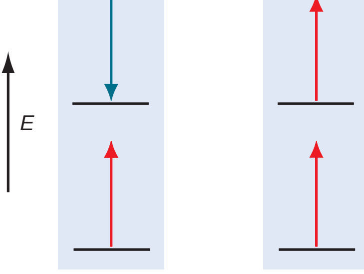
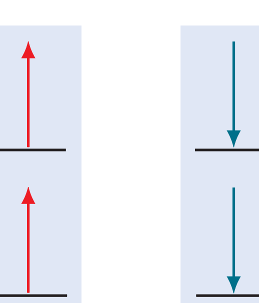
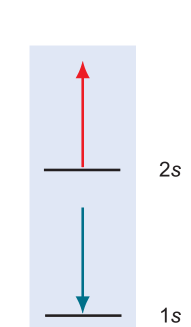




FIGURA 21.8
Posible alineamiento de los espines en la configuración $1s^1 2s^1$ del He. Una flecha apuntando hacia arriba corresponde a $m_s = +1/2$ y una flecha apuntando hacia abajo corresponde a $m_s = -1/2$.

$M_S = 0, +1\ \text{y}\ -1$. Esto da cuenta de tres de los cuatro alineamientos de espín relativos. La combinación restante tiene $M_S = 0$, que sólo es consistente con $S = 0$.

Hemos mostrado justamente que tres de los cuatro posibles alineamientos del espín tienen $S = 1$ con $M_S = \pm 1\ \text{y}\ 0$ y que el cuarto tiene $S = 0$ con $M_S = 0$. Debido al número de valores posibles de M_s, la combinación $S = 0$ se llama **singlete** y la combinación $S = 1$ **triplete**. Los estados singlete y triplete se encuentran frecuentemente en Química y se asocian con los **electrones apareados** y **desapareados**, respectivamente.

Anticipamos el resultado mostrado en la Sección Suplemento 21.10, de que la energía para la configuración del He $1s^1 2s^1$ depende de S y que el estado triplete tiene la energía situada más bajo que la correspondiente al estado singlete. Por tanto, las funciones de onda antisimétricas para el He $1s^1 2s^1$ se formularán como funciones propias de $\hat{S}^2$. Están dadas por las siguiente ecuación:

$$\psi_{singlete} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[1s(1)\,2s(2) + 2s(1)\,1s(2)\right]\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\,\beta(2) - \beta(1)\,\alpha(2)\right] \tag{21.25}$$

$$\psi_{triplete} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[1s(1)\,2s(2) - 2s(1)\,1s(2)\right]\begin{Bmatrix} \alpha(1)\,\alpha(2) \quad \text{o} \\ \beta(1)\,\beta(2) \quad \text{o} \\ \dfrac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\,\beta(2) + \beta(1)\,\alpha(2)\right] \end{Bmatrix}$$

Las tres funciones de onda para el estado triplete corresponden a $S = 1$ y, por tanto, $|\mathbf{S}| = \sqrt{2}\hbar$, y (de arriba a bajo) los valores de M_S de 1, –1 y 0. Nótese que la función de onda total antisimétrica se logra haciendo la parte espacial simétrica y la parte de espín antisimétrica para las funciones de onda singlete y de al contrario para las funciones de onda tripletes.

El modelo vectorial del momento angular se puede usar para describir los estados singletes y tripletes, como se muestra en la Figura 21.9. Pese a que los espines individuales no se pueden localizar sobre los conos, su movimiento está acoplado, de forma que $S = 0$ para el estado singlete. Para un estado triplete, hay una precesión coordinada similar, pero en este caso los vectores se suman en lugar de cancelarse y $S = 1$. Debido a que $S = 1$, deben haber tres conos diferentes correspondientes a $M_S = -1$, 0 y 1.

La discusión anterior ha supuesto que la energía total para un átomo polielectrónico depende de S. Por qué esto es así, se discute en la Sección Suplemento 21.10. A continuación hacemos plausible que la energía total de los átomos polielectrónicos dependa, también, de $|\mathbf{L}|$. en el método del campo autoconsistente de Hartree-Fock, las posiciones reales de los electrones se aproximan por sus posiciones promedio. Esto da como resultado una distribución de carga simétricamente esférica para subcapas cerradas. Como discutimos anteriormente, esta aproximación simplifica grandemente los cálculos de las energías orbitales y las funciones de onda de los átomos polielectrónicos. Sin embargo, mirando la parte angular de las funciones de onda del

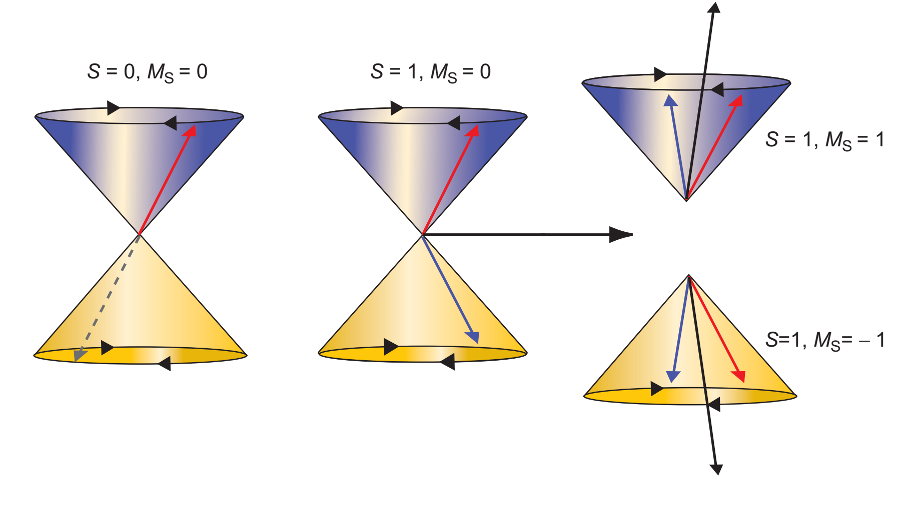


FIGURA 21.9
Modelo vectorial de los estados singlete y triplete. Se muestran los vectores momento angular de espín individual y sus vectores suma **S** (flecha negra), para estados tripletes. Para el estado singlete (imagen de la izquierda), $|\mathbf{S}| = 0$ y $M_S = 0$. Las flechas de trazos en la imagen de la izquierda indican que el vector sobre el cono amarillo está en la cara opuesta del cono que el vector sobre el cono morado.

átomo de hidrógeno (Figura 20.7), se puede ver que si l no es cero (por ejemplo, carbono), la distribución de probabilidad para un electrón no es esféricamente simétrica. Los electrones en estados caracterizados por $l = 1$ que tienen valores diferentes de m_l (–1, 0 o l 1) tienen diferentes orientaciones de la misma distribución de probabilidad espacial. Dos de tales electrones, por tanto, tienen diferentes interacciones repulsivas, dependiendo de sus valores de m_l. Más concretamente, mirando la Figura 18.7, se puede ver que dos electrones del orbital p_x se repelen entre sí más fuertemente que si uno de los electrones es del orbital p_x y el otro es del orbital p_z o p_y?

Debido a que el valor de m_s restringe la elección de m_l debido al principio de Pauli, las interacciones respulsivas entre los electrones están determinadas por ambos, l y s. Recuerde que una configuración especifica sólo los valores de n y l para los electrones y no los valores de m_l y m_s. Para algunos átomos, la configuración no define completamente el estado cuántico. ¿Cuando ocurre esto y cómo afecta el momento angular a las energías orbitales del átomo? Cómo comprobaremos en los problemas del final del Capítulo, sólo las subcapas parcialmente llenas contribuyen a $\mathbf{L}$ y $\mathbf{S}$. ¿Bajo qué condiciones la elección de valores particulares de m_l y m_s para una configuración dada, da lugar a diferentes distribuciones espaciales de electrones y, por tanto, a diferentes repulsiones electrón–electrón? Esto ocurre cuando hay, al menos, dos electrones en la capa de valencia y cuando hay múltiples elecciones posibles de m_l y m_s para esos electrones, consistentes con el principio de Pauli y la configuración particular. Este no es el caso de los estados fundamentales de los gases raros, los metales alcalinos, los metales alcalino-térreos, grupo III y los halógenos. Los átomos de todos estos grupos tienen o bien las capas o las subcapas llenas o sólo un electrón o muchos menos electrones que el número máximo de electrones de una subcapa. Ninguno de esos átomos tiene más de un electrón desapareado en su estado fundamental y todos están descritos unívocamente por su configuración. Sin embargo, tomando por ejemplo la segunda fila, los estados fundamentales del carbono, nitrógeno y oxígeno no están completamente descritos por una configuración. Varios estados cuánticos, todos completamente consistentes con la configuración, tienen valores significativamente diferentes de energía total, así como una reactividad química diferente.

Como establecimos en la Sección 21.7, si se desprecia el acoplamiento spín–orbita, la energía total es independiente de M_S y M_L. Por tanto, un grupo estados de diferentes números cuánticos que tienen los mismos valores de L y S pero diferentes valores de M_L y M_S es degenerado en energía. Tal grupo de estados se denomina término, como se ha mencionado anteriormente, y los valores de L y S del término se indican por el símbolo $^{(2S+1)}L$. Los términos con $L = 0, 1, 2, 3, 4, \ldots$ vienen dados por los símbolos S, P, D, F, G, … , respectivamente. Debido a que hay $2L + 1$ estados cuánticos (diferentes valores de M_L) para un valor dado de L y los $2S + 1$ estados (diferentes valores de M_S) para un valor dado de S, un término incluirá $(2L + 1)(2S + 1)$ estados cuánticos, los cuales tienen la misma energía. Esta es la **degeneración de un término**. El superíndice $2S + 1$ se llama **multipliciadad**, y las palabras *singlete y triplete* se refieren a $2S + 1 = 1$ y 3, respectivamente. Extendiendo este formalismo, $2S + 1 = 2$ y 4 están asociados a dobletes y cuartetes. Porque para una subcapa o capa llenas,

$$M_L = \sum_i m_{li} = M_S = \sum_i m_{si} = 0$$

los átomos con esta configuración están todos caracterizados por el término ^1S. Nótese que el **símbolo del término** no depende del número cuántico principal de las capas de valencia. El carbono, que tiene la configuración $1s^2 2s^2 2p^2$, tiene la misma serie de términos que el silicio, que tiene la configuración $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.

¿Cómo se generan los términos de una configuración dada? El caso más simple es una configuración con subcapas ocupadas por un sólo electrón. Un ejemplo es C $1s^2 2s^2 2p^1 3d^1$, en el que un electrón se ha promocionado desde el orbital $2p$ al orbital 3d. Sólo necesitamos considerar los electrones $2p$ y $3d$, porque los otros electrones están en subcapas llenas. Los posibles valores de L y S están dados por la **serie de Clebsch-Gordon**. Cuando se aplica al caso de dos electrones, $l_1 + l_2,\ l_1 + l_2 - 1,\ l_1 + l_2 - 2,\ \ldots,\ |l_1 - l_2|$ son los valores permitidos de L. Los valores permitidos de S están dados por $s_1 - s_2$ y $s_1 + s_2$. Para nuestro ejemplo, $l_1 = 1$, $l_2 = 2$ y $s_1 = s_2 = 1/2$. Por tanto, L puede tomar los valores 3, 2 y 1 y S puede tener los valores 1 y 0. Concluímos que esta configuración genera los términos ^{3}F, ^{3}D, ^{3}P, ^{1}F, ^{1}D y ^{1}P. La multiplicidad de estos términos es 21, 15, 9, 7, 5 y 3, respectivamente. Esto corresponde a un total de 60 estados cuánticos. Mirando la configuración, el electrón $2p$ puede tener $m_l = \pm 1$ y 0 y $m_s = \pm 1/2$.

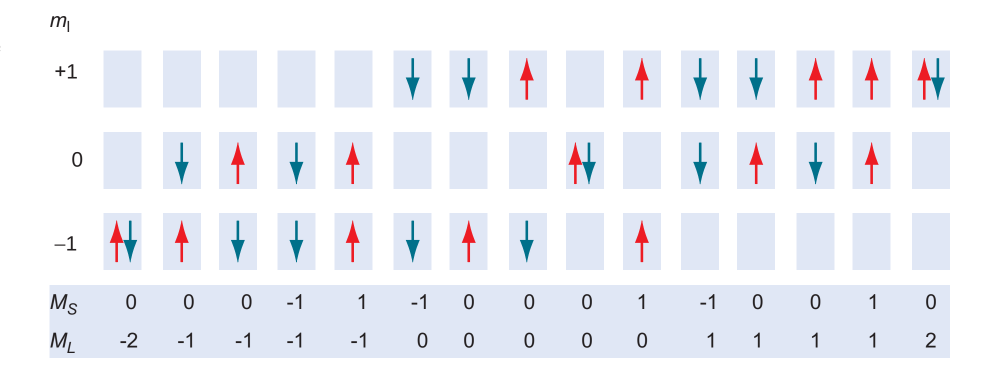


FIGURA 21.10 Se muestran las diferentes vías en las que dos electrones se pueden situar en los orbitales p. Las flechas apuntando hacia arriba y hacia abajo corresponden a $m_s = +1/2$ y $m_s = -1/2$, respectivamente y M_S y M_L son las sumas escalares de m_s y m_l, respectivamente.

Esto da seis posibles combinaciones de m_l y m_s. El electrón 3d puede tener $m_l = \pm1, \pm2$, y 0 y $m_s = \pm 1/2$. Esto da 10 posibles combinaciones de m_l y m_s. Debido a que se puede usar cualquier combinación del electrón 2p con cualquier combinación del electrón 3d, hay un total de 6 × 10 = 60 estados cuánticos consistentes con la configuración $1s^2 2s^2 2p^1 3d^1$. Hay 60 estados que pertenecen a los términos ^{3}F, ^{3}D, ^{3}P, ^{1}F, ^{1}D, y ^{1}P.

El mismo método se puede extener a más de dos electrones, calculando primeramente L y S para dos electrones y añadiendo los electrones restantes uno a uno. Por ejemplo, consideremos los valores de L asociados a la configuración de C, $1s^2 2s^1 2p^1 3p^1 3d^1$. Combinando los electrones 2s y 2p da sólo L = 1. Combinando este valor de L con el electrón 3p da 2, 1 y 0. Combinando estos valores con el electrón 3d da los valores posibles de L, 4, 3, 2, 1 y 0. El valor máximo de S es $n/2$, donde n es el número de diferentes subcapas ocupadas con un solo electrón. El valor mínimo de S es 0 si n es par, y 1/2 si n es impar. En nuestro ejemplo, los valores posibles de S son 2, 1 y 0. ¿Qué términos se generan para estos valores de L y S?

Asignar términos a las configuraciones es más complicado si las subcapas tienen más de un electrón, porque debe obedecerse el pincipio de exclusión de Pauli. Para ilustrar este caso, consideremos el estado fundamental del carbono, que tiene la configuración $1s^2 2s^2 2p^2$. Sólo necesitamos considerar los electrones 2p. Como m_l puede tener cualquier valor –1, 0 o +1 y m_s puede tener los valores + 1/2 y –1/2 para los electrones p, son posibles seis combinaciones de los números cuánticos m_s y m_l para el primer electrón. El segundo electrón tendrá menos combinaciones posibles debido al principio de Pauli. Son un total de 6 × 5 = 30 combinaciones para los números cuánticos de los dos electrones. Sin embargo, esto supone que los electrones son distinguibles y, por tanto, sobrevalora el posible número de combinaciones en un factor de 2. Teniendo esto en cuenta, hay 15 posibles estados cuánticos del átomo de carbono consistentes con la configuración $1s^2 2s^2 2p^2$, que se muestran esquemáticamente en la Figura 21.10.

Para extraer los términos posibles que son consistentes con una configuración p^2, es conveniente visualizar la información en la Figura 21.10 en forma tabular, como se muestra en la Tabla 21.3. Al confeccionar la Tabla 21.3, nos hemos detenido en las componentes z de los vectores m_{si} y m_{li}. Usando estas componentes, se puede calcular fácilmente $M_S = \sum_i m_{si}$ y $M_L = \sum_i m_{li}$ debido a que no está implicada una adición de vectores. Para deducir los términos de esta tabla, es necesario determinar qué valores de L y S son consistentes con los valores tabulados M_S y M_L. ¿Cómo puede hacerse esto conociendo sólo M_L y M_S? Para hacer esto, determinamos que valores de L y S son consistentes con las entradas para M_L y M_S dado que $-S \leq M_S \leq +S$ y $-L \leq M_L \leq +L$. Una buena forma de comenzar es mirar primero el valor más alto de $|M_L|$. Esto requiere una cuidadosa contabilidad.

Las entradas primera y última de la tabla tienen valores de –2 y +2 para M_L, respectivamente. Deben pertenecer a un término con L = 2 (un término D), porque $|M_L|$ no puede ser mayor que L. Todos los estados con valores M_L de –2 y + 2 tienen $M_S = 0$ porque la serie de números cuánticos para cada electrón debe diferir. Por tanto, como $m_{l1} = m_{l2}$, $m_{s1} \neq m_{s2}$. Concluimos que $S = 0$, $2S + 1 = 1$, y el término D debe ser ^{1}D. Este término tiene $(2S + 1)(2L + 1) = 5$ estados asociados con él. Incluye los estados con M_L

TABLA 21.3

Estados y términos para la configuración np^2

m_{l1}	m_{l2}	$M_L = m_{l1} + m_{l2}$	m_{s1}	m_{s2}	$M_S = m_{s1} + m_{s2}$	Término
–1	–1	–2	1/2	–1/2	0	^{1}D
			–1/2	–1/2	–1	^{3}P
0	–1	–1	–1/2	1/2	0	^{1}D, ^{3}P
			1/2	–1/2	0	
			1/2	1/2	1	^{3}P
0	0	0	1/2	–1/2	0	
			–1/2	1/2	0	^{1}D, ^{3}P, ^{1}S
			1/2	–1/2	0	
1	–1	0	–1/2	–1/2	–1	^{3}P
			1/2	1/2	1	^{3}P
			–1/2	–1/2	–1	^{3}P
1	0	1	–1/2	1/2	0	^{1}D, ^{3}P
			1/2	–1/2	0	
			1/2	1/2	1	^{3}P
1	1	2	1/2	–1/2	0	^{1}D

5 –2, –1, 0, +1 y +2, teniendo todos $M_S = 0$. Estos 5 estados se quitan mentalmente de la tabla, que queda con 10 estados. De los restantes, el siguiente valor más alto de $|M_L|$ es +1, que debe pertenecer a un término *P*. Vemos que hay una combinación con $M_L = 1$ y $M_S = 1$, de forma que el término *P* debe ser ^{3}P. Este término tiene $(2S + 1)(2L + 1) = 9$ estados asociados con él y quitando mentalmente de la tabla esos 9 estados, queda un sólo estado con $M_L = M_S = 0$. Este es un término ^1S completo. Por un proceso de eliminación, hemos encontrado los 15 estados cuánticos consistentes con la configuración $1s^2 2s^2 2p^2$ separados en términos ^{1}D, ^{1}S y ^{3}P. Esta conclusión es cierta para cualquier configuración np^2. Debido a que los términos ^{1}D, ^{1}S y ^{3}P tienen 5, 1 y 9 estados asociados con ellos, un total de 15 estados están asociados a los términos de la configuración $1s^2 2s^2 2p^2$, justamente lo mismo que ocurre con el esquema de clasificación basado en los números cuánticos individuales n, l, m_s y m_l.

PROBLEMA EJEMPLO 21.5

¿Qué términos resultan de la configuración ns^1d^1? ¿Cuántos estados cuánticos están asociados con cada término?

Solución

Debido a que los electrones no están en la misma subcapa, el principio de Pauli no limita las combinaciones de m_l y m_s. Usando el procedimiento formulado anteriormente, $S_{mín} = 1/2 - 1/2 = 0$, $S_{máx} = 1/2 + 1/2 = 1$, $L_{mín} = 2 - 0 = 2$ y $L_{máx} = 2 + 0 = 2$. Por tanto, los términos que provienen de la configuración ns^1d^1 son ^{3}D y ^{1}D. La Tabla 21.4 muestra como se deducen estos términos a partir de los números cuánticos individuales. Al confeccionar la tabla, hemos tenido en cuenta sólo las componentes *z* de los vectores m_{si} y m_{li}. Usando estos componentes se pueden calcular fácilmente $M_S = \sum_i m_{si}$ y $M_L = \sum_i m_{li}$ porque no está implicada la suma vectorial. Como cada término tiene $(2S + 1)(2L + 1)$ estados, el término ^{3}D consta de 15 estados, y el término ^{1}D consta de 5 estados, como se muestra en la Tabla 21.3.

TABLA 21.4

Estados y términos para la configuración ns^1d^1

m_{l1}	m_{l2}	$M_L = m_{l1} + m_{l2}$	m_{s1}	m_{s2}	$M_S = m_{s1} + m_{s2}$	Término
0	–2	–2	–1/2	–1/2	–1	^{3}D
			–1/2	1/2	0	^{1}D, ^{3}D
			1/2	–1/2	0	
			1/2	1/2	1	^{3}D
0	–1	–1	–1/2	–1/2	–1	^{3}D
			–1/2	1/2	0	^{1}D, ^{3}D
			1/2	–1/2	0	
			1/2	1/2	1	^{3}D
0	0	0	–1/2	–1/2	–1	^{3}D
			–1/2	1/2	0	^{1}D, ^{3}D
			1/2	–1/2	0	
			1/2	1/2	1	^{3}D
0	1	1	–1/2	–1/2	–1	^{3}D
			–1/2	1/2	0	^{1}D, ^{3}D
			1/2	–1/2	0	
			1/2	1/2	1	^{3}D
0	2	2	–1/2	–1/2	–1	^{3}D
			–1/2	1/2	0	^{1}D, ^{3}D
			1/2	–1/2	0	
			1/2	1/2	1	^{3}D

La discusión precedente ha demostrado cómo generar los términos asociados a una configuración particular. Se puede seguir el mismo procedimiento para cualquier configuración y en la Tabla 21.5 se muestran unos cuantos ejemplos para electrones de la misma capa. Los números entre paréntesis, junto al símbolo del término, indican el número de diferentes términos de ese tipo que pertenecen a la configuración. Un hecho que simplifica la generación de términos es que se obtienen los mismos resultados para un número de electrones o para los "electrones que faltan" (a veces llamados huecos) en una subcapa. Por ejemplo, las configuraciones d^1 y d^9 producen los mismos términos. Nótese que algunas configuraciones dan solamente un único térmico, como discutimos anteriormente. En capas o subcapas llenas, $M_L = M_S = 0$ porque m_l y m_s toma todos los valores posibles entre sus valores máximos, positivo y negativo. Por esta razón el símbolo del término para s^2, p^6 y d^{10} es ^{1}S.

PROBLEMA EJEMPLO 21.6

¿Cuántos estados son consistentes con una configuración d^2 ? ¿Qué valores de L resultan de esta configuración?

Solución

El primer electrón puede tener cualquiera de los valores de m_l ±2, ±1 y 0 y uno de los valores de m_s, ±1/2. Esto da 10 combinaciones. El segundo electrón puede tener 9 combinaciones y el número total de combinaciones para ambos electrones es 10 × 9 = 90. Sin embargo, debido a que los electrones no son distinguibles debemos dividir este número por dos y obtener 45 estados. Usando la fórmula

$L = l_1 + l_2,\ l_1 + l_2 - 1,\ ...,\ |l_1 - l_2|$, concluimos que están permitidos los valores de L 4, 3, 2, 1 y 0. Por tanto, esta configuración da lugar a los términos G, F, D, P y S. La Tabla 21.5 muestra que los términos permitidos para estos valores de L son ^1S, ^1D, ^1G, ^3P y ^3F. La degeneración de cada término está dada por $(2L + 1)(2S + 1)$, y es 1, 5, 9, 9 y 21, respectivamente. Por tanto, la configuración d^2 da lugar a 45 estados cuánticos distintos, justamente como se calcularon a partir de las posibles combinaciones de m_l y m_s.

La energía relativa de los diferentes términos no ha sido discutida todavía. A partir del examen de un gran conjunto de datos espectroscópicos, Friedrich Hund dedujo las **reglas de Hund**, que establecen que para una configuración dada:

REGLA 1: El término de energía más bajo es el que tiene la mayor multiplicidad de espín. Por ejemplo, el término ^3P de una configuración np^2 es más bajo en energía que los términos ^1D y ^1S.

REGLA 2: Para los términos que tienen la misma multiplicidad de espín, el término con el mayor momento angular orbital es el de menor energía. Por ejemplo, el término ^1D de una configuración np^2 es más bajo en energía que el término ^1S.

Las reglas de Hund predicen que situando los electrones en orbitales monoelectrónicos, se maximiza el número de electrones desapareados. Por esto el Cr tiene la configuración $[Ar]4s^13d^5$ en lugar de $[Ar]4s^23d^4$. Las reglas de Hund implican que las consecuencias energéticas de la repulsión electrón–electrón son mayores para el momento angular de espín que para el orbital. Como veremos en el Capítulo 22, los átomos en los estados cuánticos descritos por diferentes términos pueden tener reactividad química sustancialmente diferente.

Pese a que es necesario tener cuidado para establecer los términos que pertenecen a una configuración particular tal como p^n o d^n, es directo predecir el término de energía más baja entre los posibles términos, usando la siguiente receta: construimos cajas, una para cada uno de los posibles valores de m_l; situamos los electrones espe-

TABLA 21.5

Posibles términos para las configuraciones indicadas

Configuración electrónica	Símbolo del término
s^1	^2S
p^1, p^5	^2P
p^2, p^4	^1S, ^1D, ^3P
p^3	^2P, ^2D, ^4S
d^1, d^9	^2D
d^2, d^8	^1S, ^1D, ^1G, ^3P, ^3F
d^3, d^7	^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D (2), ^2P
d^4, d^6	^5D, ^3H, ^3G, ^3F (2), ^3D, ^3P (2), ^1I, ^1G (2), ^1F, ^1D (2), ^1S (2)
d^5	^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G (2), ^2F (2), ^2D (3), ^2P, ^2S

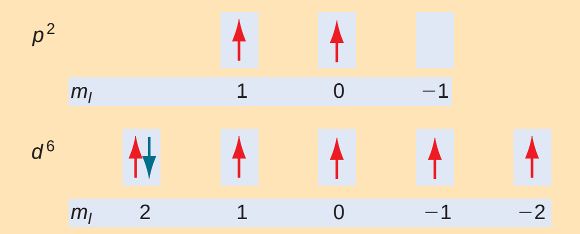
cificados por la configuración en las cajas, de tal forma que $M_L = \sum_i m_{li}$ se maximize y que el número de electrones con espines desapareados sea máximo. L y S para el término de energía más bajo está dado por $L = M_{L,\text{máx}} = \sum_i m_{li}$ y $S = M_{S,\text{máx}} = \sum_i m_{si}$. En el Problema Ejemplo 21.7se ilustra este procedimiento para las configuraciones p^2 y d^6.

PROBLEMA EJEMPLO 21.7

Determine el término de energía más bajo para las configuraciones p^2 y d^6.

Solución

Aquí se muestra la colocación de los electrones :



Para la configuración p^2, $M_{L,máx} = 1$ y $M_{S,máx} = 1$. Por tanto, el término de energía más baja es ^{3}P. Para la configuración d^6, $M_{L,máx} = 2$ y $M_{S,máx} = 2$. Por tanto, el término de energía más baja es ^{5}D. Es importante ver que este procedimiento solo proporciona una receta para encontrar el término de energía más baja. La descripción que se usa en la receta no tiene base real, porque no se puede asociar un término a valores particulares de m_s y m_l.

21.9 El acoplamiento espín–órbita rompe un término en niveles

Hasta ahora, hemos dicho que todos los estados de un término tienen la misma energía. Esto es una buena aproximación para átomos con $Z < 40$. Sin embargo, incluso para esos átomos, los términos se desdoblan en niveles con espaciado muy apretado. ¿A qué es debido este desdoblamiento? En un tratamiento más exacto de las interacciones de los momentos angulares de espín y orbital, los vectores resultantes, dados por $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$ y $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$ están acoplados para formar el vector momento angular total $\mathbf{J}$. La magnitud de $\mathbf{J}$ puede tomar todos los valores dados por $J = L+S,\ L+S-1,\ L+S-2,\ ...,\ |L-S|$. No confundir este número cuántico con la integral de Coulomb que tiene el mismo símbolo. Por ejemplo, tel término ^{3}P tiene los valores de $J = 2$, 1 y 0. Todos los estados cuánticos con el mismo valor de J tienen la misma energía y pertenecen al mismo nivel. Se incluye el número cuántico adicional J en la nomenclatura de los niveles como un subíndice en la forma $^{(2S+1)}L_J$. En la enumeración de estados, $2J+1$ tienen diferentes valores de M_J asociados a cada valor J. Esto da cinco estados asociados a $^3P_2$, tres estados asociados a $^3P_1$, y un estado asociado a $^3P_0$. Hay un total de nueve estados en el término ^{3}P, como se detecta a partir de la tabla de valores de m_s y m_l y a partir de la fórmula $(2L+1)(2S+1)$.

Este acoplamiento puede pensarse que es debido a la interacción entre el momento magnético asociado a $\mathbf{L}$ y $\mathbf{S}$, o acoplamiento espín–órbita. Como resultado de esta interacción, el operador energía total contiene un término extra, proporcional a $\mathbf{L} \bullet \mathbf{S}$. Estrictamente hablando, $\hat{J}$ y $\hat{J}_z$ conmutan con $\hat{H}$, pero $\hat{L}^2$, $\hat{L}_z$, $\hat{S}^2$ y $\hat{S}_z$ no conmuta con $\hat{H}$. Sin embargo, el acoplamiento espín–órbita es una perturbación débil en átomos ligeros en los que L, S, M_L y M_S son "buenos" números cuánticos. Para los átomos pesados, está afirmación no es válida y los únicos buenos números cuánticos son J y M_J. Teniendo en cuenta el acoplamiento espín-órbita obtenemos la tercera regla de Hund:

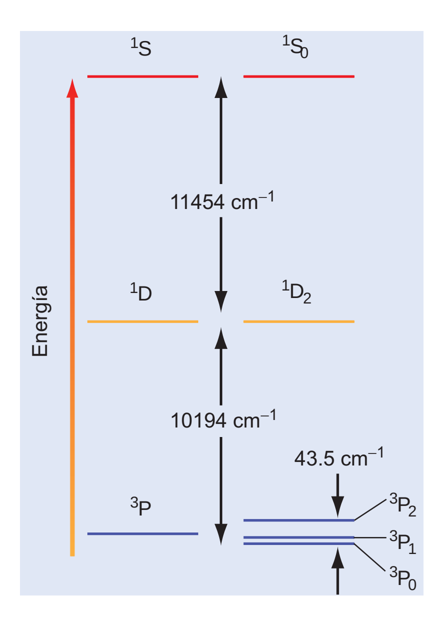


FIGURA 21.11
La energía del átomo de carbono suponiendo una distribución electrónica con simetría esférica daría una única energía por configuración. Se muestra como teniendo en cuenta la dependencia de la repulsión electrónica de las direcciones de L y S, se desdobla la configuración en términos de distinta energía. Teniendo en cuenta el acoplamiento de L y S tiene lugar un desdoblamiento adicional de los términos en niveles, de acuerdo con los valores de J, como se muestra en la parte derecha. La separación de los niveles del término ^{3}P se ha miltiplicado por 25 para hacerlo visible.

REGLA 3: El orden en energía de los niveles de un término está dado por lo siguiente:

- Si la subcapa sin llenar está exactamente a la mitad o más, el nivel con mayor valor de J tiene la energía más baja.
- Si la subcapa sin llenar está a menos de la mitad, el nivel con menor valor de J tiene la energía más baja.

Por tanto, en una configuración np^2, el nivel $^3P_0$ tiene la energía más baja. El nivel $^3P_2$ tiene la energía más baja en una configuración np^4, que describe al O.

En un campo magnético, los estados con el mismo J, pero diferente M_J, tienen diferentes energías. Para átomos con $Z < 40$–50, este desdoblamiento de energía es menor que la separación de energía entre niveles, que a su vez es menor que la separación de energía entre los términos. Pero, todos esos efectos son observables en espectroscopía y muchos de ellos tienen implicaciones prácticas en Química Analítica. Claramente, la energía de los niveles de los átomos polielectrónicos tienen un mayor nivel de complejidad que los del átomo de hidrógeno. Esto complica la comprensión de la estructura electrónica de los átomos. También proporciona información más detallada sobre los átomos, a través de los experimentos espectroscópicos, que se pueden usar para una mejor comprensión de la Mecánica Cuántica de átomos polielectrónicos.

PROBLEMA EJEMPLO 21.8

¿Qué valores de J son consistentes con los términos ^{2}P y ^{3}D? ¿Cuántos estados con diferentes valores de M_J corresponden a cada uno?

Solución

El número cuántico J puede tomar todos los valores dados por $J = L + S,\ L + S - 1,\ L + S - 2, ..., |L - S|$. Para el término ^{2}P, $L = 1$ y $S = 1/2$. Por tanto, J puede tener los valores 3/2 y 1/2. Hay $2J + 1$ valores de M_J, o 4 y 2 estados, respectivamente.

Para el término ^{3}D, $L = 2$ y $S = 1$. Por tanto, J puede tener los valores 3, 2 y 1. Hay $2J + 1$ valores de M_J o 7, 5 y 3 estados, respectivamente.

SUPLEMENTO

21.10 Las configuraciones con espines de electrones apareados y desapareados difieren en energía

En esta sección, mostramos que la energía de una configuración depende en un caso específico en el que los espines están apareados, a saber, los estados excitados del He en la configuración $1s^12s^1$. Las funciones de onda antisimétricas para cada valor de S se formularon en la Sección 21.8. En lo que sigue, calculamos la energía para los estados singlete y triplete y probamos el importante resultado de que el estado triplete tiene energía más baja que el estado singlete.

La ecuación (21.1) para la función de onda singlete, se puede reescribir como

$$\left(\hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}\right)\psi(1,2) = E_{singlete}\psi(1,2) \tag{21.26}$$

donde $\hat{H}_1$ y $\hat{H}_2$ son los operadores energía total despreciando la repulsión electrón–electrón y los subíndices se refieren a los electrones implicados. $\psi(1, 2)$ es la función de onda exacta, desconocida. La parte del espín de la función de onda no se incluye, debido a que el operador energía total no contiene términos que dependan del espín. Debido a que no conocemos la función de onda exacta, la aproximamos por una función de onda singlete de Ecuación 21.25. Teniendo en cuenta que la función de onda

singlete no es una función propia del operador energía total. Para obtener el valor esperado de la energía total, usando esta función de onda aproximada, se multiplica por la izquierda por la función de onda y se integra sobre las coordenadas espaciales:

$$E_{singlete} = \frac{1}{2}\iint\left[1s(1)\,2s(2)+2s(1)\,1s(2)\right]\left(\hat{H}_1+\hat{H}_2+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}\right) \times\left[1s(1)\,2s(2)+2s(1)\,1s(2)\right]d\tau_1 d\tau_2 \tag{21.27}$$

Como veremos cuando trabajemos los problemas del final del capítulo, las dos integrales que derivan de $\hat{H}_1$ y $\hat{H}_2$ dan $E_{1s}+E_{2s}$ donde $E_{1s} = -e^2/2\pi\,\varepsilon_0\,a_0$ y $E_{2s} = -e^2/8\pi\,\varepsilon_0\,a_0$ son los valores propios del átomo de H para $\zeta = 2$. Usando esto resulta,

$$E_{singlete} = E_{1s}+E_{2s} + \frac{1}{2}\iint\left[1s(1)\,2s(2)+2s(1)\,1s(2)\right]\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}\right) \times\left[1s(1)\,2s(2)+2s(1)\,1s(2)\right]d\tau_1 d\tau_2 \tag{21.28}$$

La integral restante se puede simplificar como veremos en los problemas del final del capítulo, para para obtener $E_{singlete}$:

$$E_{singlete} = E_{1s}+E_{2s}+J_{12}+K_{12},\ \text{donde} \tag{21.29}$$

$$J_{12} = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0}\iint\left[1s(1)\right]^2\left(\frac{1}{r_{12}}\right)\left[2s(2)\right]^2 d\tau_1 d\tau_2 \quad \text{y} \tag{21.30}$$

$$K_{12} = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0}\iint\left[1s(1)\,2s(2)\right]\left(\frac{1}{r_{12}}\right)\left[1s(2)\,2s(1)\right]d\tau_1 d\tau_2$$

Si se lleva a cabo el cálculo para el estado triplete, el correspondiente resultado es

$$E_{triplete} = E_{1s}+E_{2s}+J_{12}-K_{12} \tag{21.31}$$

Centremos la atención en los resultados en lugar de en las matemáticas. En ausencia de interacción repulsiva entre los dos elctrones, la energía total es, simplemente, $E_{1s}+E_{2s}$. Incluyendo la repulsión de Coulomb entre los electrones y haciendo antisimétrica la función de onda da lugar a los términos adicionales J_{12} y K_{12}. El desplazamiento de energía relativo a $E_{1s}+E_{2s}$ es $J_{12}+K_{12}$ para un estado singlete y $J_{12}-K_{12}$ para un estado triplete. Esto muestra que los estados triplete y singlete del He($1s^1 2s^1$) tienen energías que difieren en 2 K_{12}. Debido a que todos los términos que aparecen en la primera integral de la Ecuación (21.30) son positivos, $J_{12} > 0$. Puede también demostrarse que K_{12} es positivo. *Por tanto, se ha demostrado que el estado triplete del primer estado excitado del He tiene menos energía que el estado singlete. Este es un resultado general*.

Mirando atrás, este resultado se basa en un argumento puramente matemático. ¿Se puede asignar un significado físico a J_{12} y K_{12}? Imaginemos que los electrones 1 y 2 fueran cargas puntuales. En este caso, la integral J_{12} se simplifica a $e^2/4\pi\varepsilon_0\left|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2\right|$. Para el He, los electrones se pueden ver como nubes de carga difusa. La integral J_{12} es, simplemente, la interacción electrostática entre las distribuciones de carga difusa $\rho(1)$ y $\rho(2)$ donde $\rho(2)=\left[2s(2)\right]^2 d\tau_2$ y $\rho(1)=\left[1s(1)\right]^2 d\tau_1$. Debido a que J_{12} se puede interpretar de esta forma, se denomina **integral de Coulomb**. A diferencia de J_{12}, la integral K_{12} no tiene interpretación en Física Clásica. El producto $\left[1s(1)\,2s(2)\right]\left[1s(2)\,2s(1)\right]d\tau_1 d\tau_2$ no se ajusta a la definición de carga porque no tiene la forma $\left|\psi(1)\right|^2\left|\psi(2)\right|^2 d\tau_1 d\tau_2$. Debido a que se han intercambiado los electrones entre las dos partes de este producto, K_{12} se denomina **integral de intercambio**. No hay análogo clásico y proviene del hecho de que las funciones de onda singlete y triplete se escriben como superposición de dos términos, con objeto de satisfacer el principio de exclusión de Pauli.

Las funciones de onda singlete y triplete también difieren en el grado en que incluyen la correlación electrónica. Sabemos que los electrones se evitan entre ellos, debido a la repulsión de Coulomb. Si hacemos que el electrón 2 se aproxime al electrón 1, la parte espacial de la función de onda singlete

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[1s(1)\,2s(2)+2s(1)\,1s(2)\right]\rightarrow\frac{1}{\sqrt{2}}\left[1s(1)\,2s(1)+2s(1)\,1s(1)\right]=\frac{2}{\sqrt{2}}\;1s(1)\,2s(1)$$

debido a que $r_2, \upsilon_2, \phi_2 \rightarrow r_1, \upsilon_1, \phi_1$, pero la parte espacial de la función de onda triplete

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[1s(1)\,2s(2)-2s(1)\,1s(2)\right]\rightarrow\frac{1}{\sqrt{2}}\left[1s(1)\,2s(1)-2s(1)\,1s(1)\right]=0$$

Esto demuestra que la función de onda triplete tiene un mayor grado de correlación electrónica que la función de onda singlete, porque la probabilidad de encontrar ambos electrones en una región dada, caen a cero conforme los electrones se aproximan entre sí.

¿Por qué es más baja la energía del estado triplete que la del estado singlete? Se podría pensar que la repulsión electrón–electrón es menor en el estado triplete debido a la correlación electrónica y esto es el origen de la menor energía total. De hecho, esto no es correcto. Un análisis más detallado muestra que la repulsión electrón–electrón es realmente mayor en el estado triplete que en el estado singlete. Sin embargo, por término medio los electrones están ligeramente más próximos a los núcleos en el estado triplete. El aumento de la atracción electrón–núcleo compensa la repulsión electrón–electrón y, por tanto, el estado triplete tiene energía más baja. Nótese que el espín influye en la energía incluso pensando que el operador energía total no contiene ningún término que implique al espín. El espín entra en nuestros cálculos a través del requerimiento de antisimetrización del principio de exclusión de Pauli en lugar de a través del operador energía total. *Generalizando este resultado, se puede concluir que para una configuración dada, un estado en el que los espines están desapareados tiene menor energía que un estado en el que los espines están apareados.*

Vocabulario

acoplamiento espín–órbita
afinidad electrónica
apantallamiento
aproximación del campo central
aproximación orbital
buenos números cuánticos
capa
carga nuclear efectiva
configuración
correlación electrónica
degeneración de un término
determinante de Slater
electronegatividad
electrones apareados
electrones desapareados
energía de ionización
energía orbital
espines antiparalelos
espín del electrón
espines paralelos
estado
función de onda de prueba
funciones de onda antisimétricas
funciones de onda simétricas
indistinguibilidad
integral de Coulomb
integral de intercambio
método del campo autoconsistente de Hartree-Fock
método variacional
modelo de Hartree
momento angular total
multiplicidad
nivel
principio de Aufbau
principio de exclusión de Pauli
reglas de Hund
repulsión electrón–electrón
series de Clebsch-Gordon
símbolo del término
singlete
subcapa
teorema de Koopman
teorema variacional
término
triplete

Cuestiones sobre conceptos

C21.1 Demuestre que el formalismo del determinante de Slater incorpora automáticamente el principio de exclusión de Pauli, evaluando la función de onda de la Ecuación (21.9) del estado fundamental del He, dando a ambos electrones los mismo números cuánticos.

C21.2 ¿Podría haber sido la función de onda

$$\Phi(x) = \left(\frac{x}{a} - \frac{x^3}{a^3}\right) + \alpha\left(\frac{x^5}{a^5} - \frac{1}{2}\left(\frac{x^7}{a^7}\right)\right), \quad 0 < x < a$$

una elección adecuada para llevar a cabo los cálculos de la Sección 21.4? Justifique la respuesta.

C21.3 ¿Por qué la nomenclatura *s*, *p*, *d*, . . . deducida para el átomo de H vale también para los átomos polielectrónicos?

C21.4 ¿Por qué la energía total del átomo polielectrónicos no es igual a la suma de las energías orbitales de cada electrón?

C21.5 Demuestre, usando un ejemplo, que son equivalentes las dos siguientes formulaciones del principio de exclusión de Pauli:

a. Las funciones de onda que describen un sistema polielectrónico deben cambiar de signo para el intercambio de dos electrones cualesquiera.

b. Dos electrones no pueden tener los mismos valores de todos los números cuánticos.

C21.6 ¿Hay una realidad física asociada a las entradas individuales de un determinante de Slater?

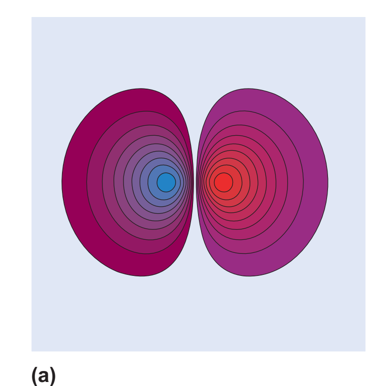
C21.7 Explique por qué el apantallamiento es más efectivo para los electrones de la capa con número cuántico principal más bajo que para los electrones que tienen el mismo número cuántico principal.

C21.8 ¿Por qué la carga nuclear efectiva ζ para el orbital 1s aumenta en 0.99 al pasar del oxígeno al flúor, pero ζ para el orbital 2p solamente aumenta en 0.65?

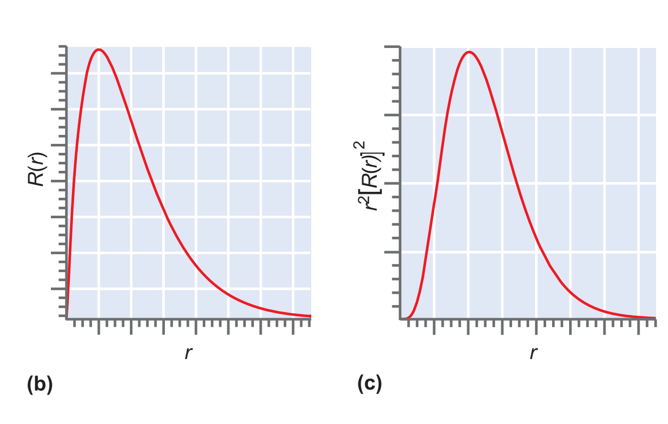
C21.9 Sin invocar ecuaciones, explique por qué la energía del estado triplete es más baja que para el estado singlete de la configuración $1s^12s^1$ del He.

C21.10 Justifique el enunciado de que la integral de Coulomb definida por *J* en la Ecuación (21.30) es positiva, formulando explícitamente la integral que describe la interacción entre dos nubes clásicas de carga negativa.

C21.11 Las funciones angulares, $\Theta(\theta)\Phi(\phi)$, para los orbitales monoelectrónicos de Hartree-Fock son los mismos que para el átomo de hidrógeno y las funciones radiales y las funciones de probabilidad radial son similares a las del átomo de hidrógeno. Para esta cuestión, suponemos que las dos últimas funciones son idénticas a las del átomo de hidrógeno. La siguiente figura muestra (a) una gráfica de contorno en el plano *x–y* siendo el eje *y* el eje vertical, (b) la función radial, y (c) la función de distribución de probabilidad radial para un orbital monoelectrónico. Identificar el orbital (2*s*, $4d_{xz}$ y así sucesivamente). Aplique las mismas condiciones a las cuestiones C21.12 a C21.18 e identifique los orbitales requeridos aquí.

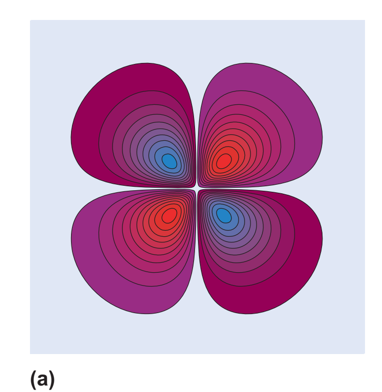


(a)

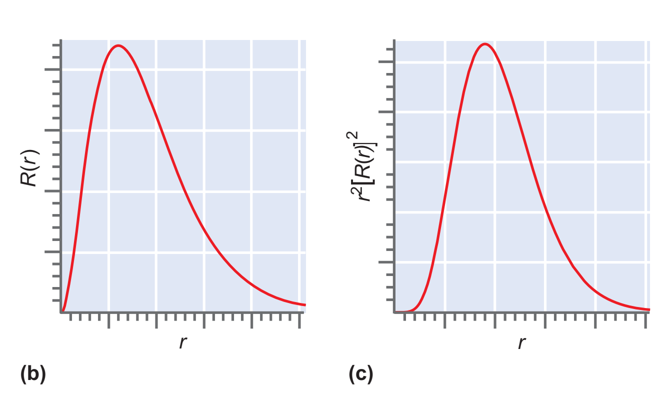


(b) (c)

C21.12 Véase la cuestión C21.11.

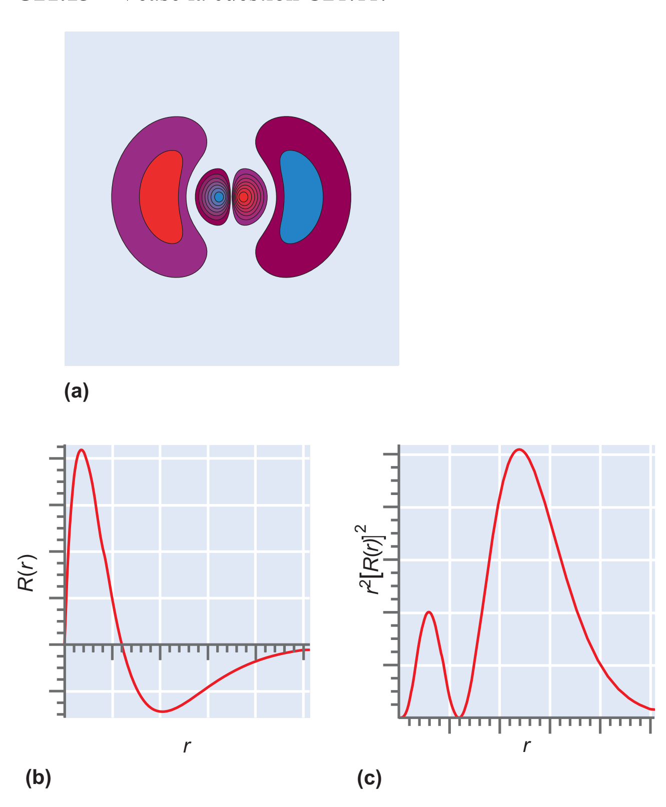


(a)

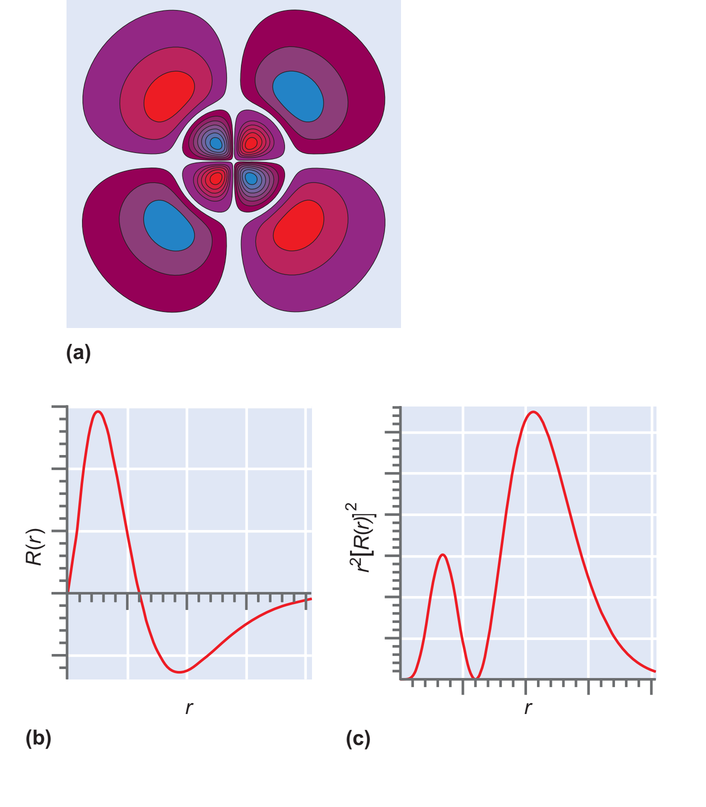


(b) (c)

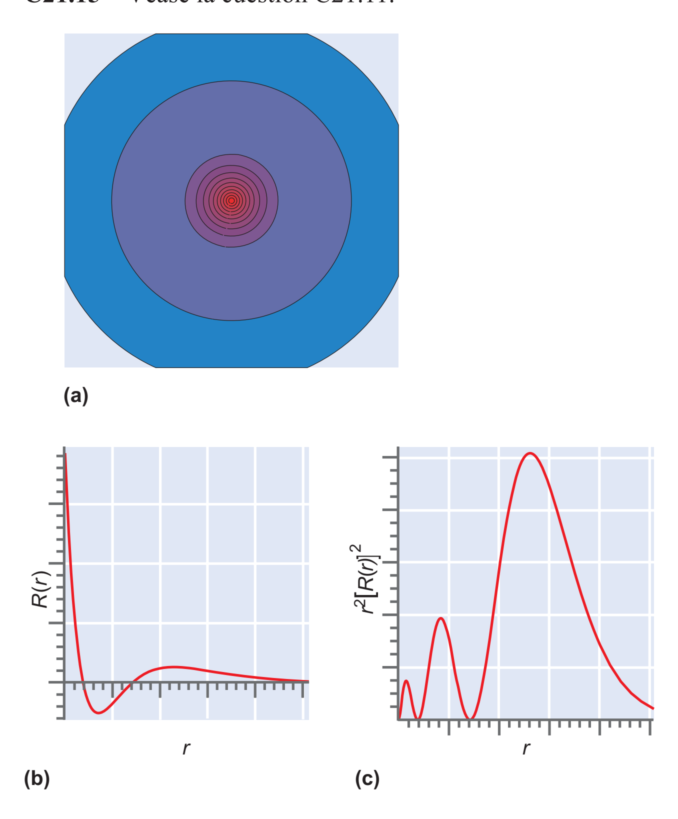
C21.13 Véase la cuestión C21.11.



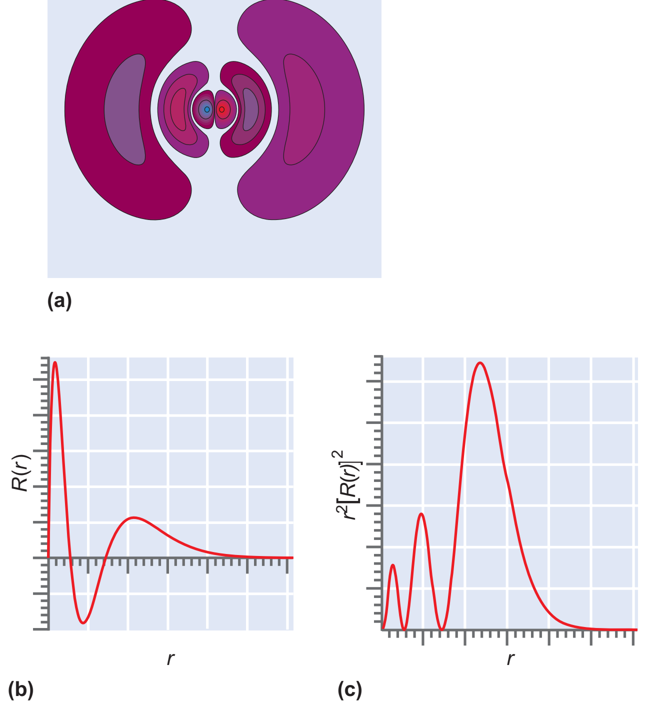
C21.14 Véase la cuestión C21.11.



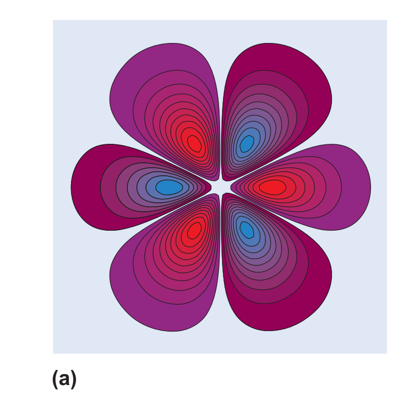
C21.15 Véase la cuestión C21.11.



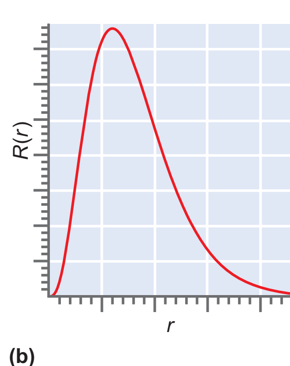
C21.16 Véase la cuestión C21.11.



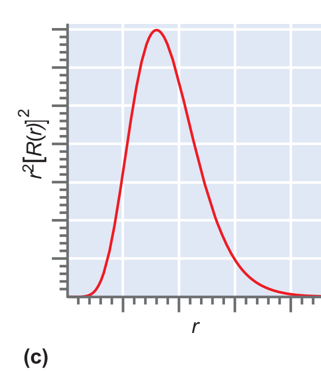
C21.17 Véase la cuestión C21.11.



(a)

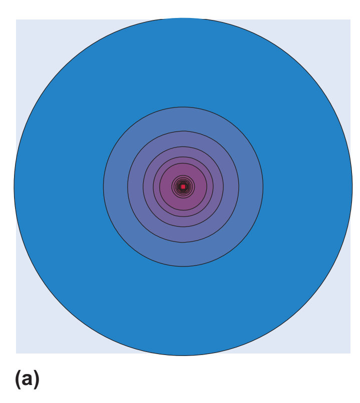


(b)

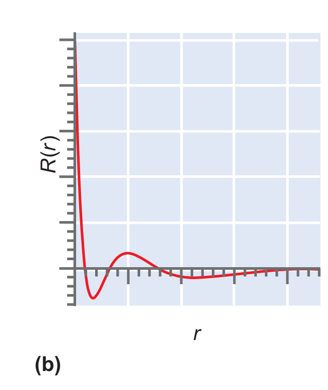


(c)

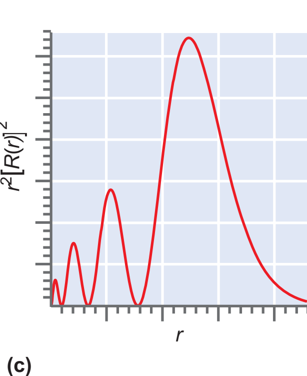
C21.18 Véase la cuestión C21.11.



(a)



(b)



(c)

Problemas

P21.1 Calcule los ángulos que puede tener un vector momento angular de espín de un electrón individual con el eje z.

P21.2 Clasifique las siguientes funciones como simétrica, antisimétrica o ninguna para el intercambio de los electrones 1 y 2:

a. $[1s(1)2s(2)+2s(1)1s(2)][\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)]$

b. $[1s(1)2s(2)+2s(1)1s(2)]\alpha(1)\alpha(2)$

c. $[1s(1)2s(2)+2s(1)1s(2)][\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)]$

d. $[1s(1)2s(2)-2s(1)1s(2)][\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)]$

e. $[1s(1)2s(2)+2s(1)1s(2)][\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)+\alpha(1)\alpha(2)]$

P21.3 ¿Es $\psi(1,2)=1s(1)\,\alpha(1)1s(2)\,\beta(2)+1s(2)\,\alpha(2)1s(1)\,\beta(1)$ una función propia del operador $\hat{S}_z$? Si es así, ¿cuál es el valor propio M_S?

P21.4 El operador para el cuadrado del espín total de dos electrones es $\hat{S}^2_{total}=(\hat{S}_1+\hat{S}_2)^2=\hat{S}_1^2+\hat{S}_2^2+2(\hat{S}_{1x}\hat{S}_{2x}+\hat{S}_{1y}\hat{S}_{2y}+\hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z})$. Dado que

$$\hat{S}_x\alpha=\frac{\hbar}{2}\beta,\qquad \hat{S}_y\alpha=\frac{i\hbar}{2}\beta,\qquad \hat{S}_z\alpha=\frac{\hbar}{2}\alpha,$$
$$\hat{S}_x\beta=\frac{\hbar}{2}\alpha,\qquad \hat{S}_y\beta=-\frac{i\hbar}{2}\alpha,\qquad \hat{S}_z\beta=-\frac{\hbar}{2}\beta,$$

demuestre que $\alpha(1)\alpha(2)$ y $\beta(1)\beta(2)$ son funciones propias del operador $\hat{S}^2_{total}$. ¿Cuál es el valor propio en cada caso?

P21.5 Demuestre que son funciones propias de S^2_{total} las $[\alpha(1)\,\beta(2)+\beta(1)\,\alpha(2)]/\sqrt{2}$ y $[\alpha(1)\,\beta(2)-\beta(1)\,\alpha(2)]/\sqrt{2}$ ¿Cuál es el valor propio en cada caso?

P21.6 Escriba el determinante de Slater para la configuración del estado fundamental del Be.

P21.7 En este problema representamos las funciones propias de espín y los operadores como vectores y matrices.

a. A menudo, las funciones propias de espín se representan como vectores columna

$$\alpha=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\ \text{y}\ \beta=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$$

Demuestre que α and β son ortogonales.

b. Si los operadores momento angular de espín se representan por las matrices

$$\hat{s}_x=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix},\ \hat{s}_y=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix},\ \hat{s}_z=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$$

demuestre que vale la regla de conmutación $[\hat{s}_x,\hat{s}_y]=i\hbar\hat{s}_z$.

c. Demuestre que

$$\hat{s}^2=\hat{s}_x^2+\hat{s}_y^2+\hat{s}_z^2=\frac{\hbar^2}{4}\begin{pmatrix}3&0\\0&3\end{pmatrix}$$

d. Demuestre que α y β son funciones propias de $\hat{s}_z$ y $\hat{s}^2$. Cuáles son los valores propios?

e. Demuestre que α y β no son funciones propias de $\hat{s}_x$ y $\hat{s}_y$

P21.8 En este problema probaremos que la energía del estado fundamental de un sistema obtenida usando el método variacional es mayor que la energía verdadera.

a. La función de onda aproximada Φ se puede desarrollar en las verdaderas funciones propias (pero desconocidas) ψ_n del operador energía total, en la forma $\Phi = \sum_n c_n \psi_n$. Demuestre que substituyendo $\Phi = \sum_n c_n \psi_n$ en la ecuación

$$E = \frac{\int \Phi^* \hat{H} \Phi \, d\tau}{\int \Phi^* \Phi \, d\tau}$$

obtenemos el resultado

$$E = \frac{\sum_n \sum_m \int (c_n^* \psi_n^*) \hat{H} (c_m \psi_m) \, d\tau}{\sum_n \sum_m \int (c_n^* \psi_n^*)(c_m \psi_m) \, d\tau}$$

b. Debido a que ψ_n son funciones propias de $\hat{H}$, son ortogonales y $\hat{H}\psi_n = E_n \psi_n$. Demuestre que esta información nos permite simplificar la expresión de la E de la parte (a) quedando como

$$E = \frac{\sum_m E_m c_m^* c_m}{\sum_m c_m^* c_m}$$

c. Disponga los términos de la suma tal que la primera energía sea la energía del estado fundamental verdadera E_0 y la energía aumente con el índice de la suma m. ¿Por qué podemos concluir que $E - E_0 \geq 0$?

P21.9 En este problema, usaremos el método variacional para encontrar la función de onda óptima 1s para el átomo de hidrógeno, partiendo de la función de prueba $\Phi(r) = e^{-\alpha r}$ con α como parámetro variacional. Minimize

$$E(\alpha) = \frac{\int \Phi^* \hat{H} \Phi \, d\tau}{\int \Phi^* \Phi \, d\tau}$$

con respecto a α.

a. Demuestre que

$$\hat{H}\Phi = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial \Phi(r)}{\partial r}\right) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\Phi(r)$$
$$= \frac{\alpha\hbar^2}{2m_e r^2}(2r - \alpha r^2)e^{-\alpha r} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}e^{-\alpha r}$$

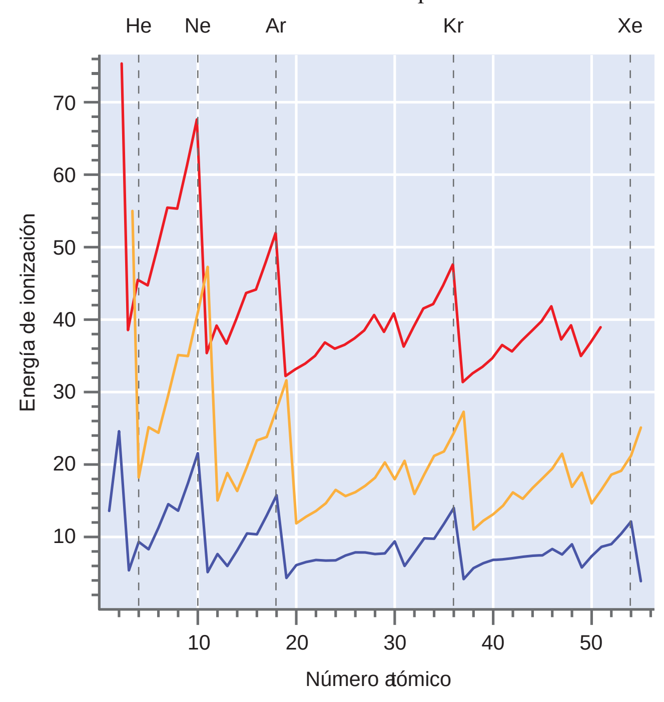
b. Obtenga el resultado $\int \Phi^* \hat{H}\Phi \, d\tau = 4\pi \int_0^\infty r^2 \Phi^* \hat{H} \Phi \, dr = \pi\hbar^2/2m_e\alpha - e^2/4\varepsilon_0\alpha^2$ usando las integrales estándar del Suplemento de matemáticas.

c. Demuestre que $\int \Phi^* \Phi \, d\tau = 4\pi \int_0^\infty r^2 \Phi^* \Phi \, dr = \pi/\alpha^3$ usando las integrales estándar del Suplemento de matemáticas.

d. Ahora tenemos el resultado $E(\alpha) = \hbar^2\alpha^2/2m_e - e^2\alpha/4\pi\varepsilon_0$. Minimize esta función con respecto a α y obtener el valor óptimo de α.

e. ¿Es $E(\alpha_{óptima})$ igual o mayor que la energía verdadera? ¿Por qué?

P21.10 Nos han comisionado para medir la segunda energía de ionización a partir de las medidas de dos grupos de investigación Encontramos que no están de acuerdo y decidimos representar los datos junto a los valores, conocidos a partir de la primera energía de ionización. Los resultados se muestran aquí.



La curva más baja corresponde a la primera energía de ionización y las dos curvas de arriba son los resultados para la segunda energía de ionización de los dos grupos de investigación. La curva de más arriba se ha desplazado verticalmente para soslayar el solapamiento con la otra serie de datos nuevos. Sobre la base del conocimiento de la tabla periódica, sabemos, rápidamente, cuál de las dos series de datos es correcta y el error que ha cometido uno de los grupos de investigación. ¿Qué serie de datos es la correcta? Explique el razonamiento.

P21.11 En este problema mostramos que la densidad de carga de la subcapa llena $n = 2$, $l = 1$ es esféricamente simétrica y, por tanto, $\mathbf{L} = 0$. La distribución angular de la carga electrónica es, simplemente, la suma de los cuadrados de la magnitud de la parte angular de las funciones de onda para $l = 1$ y $m_l = -1$, 0 y 1.

a. Dado que la parte angular de esas funciones de onda es

$$Y_1^0(\theta,\phi) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$$

$$Y_1^1(\theta,\phi) = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\theta \, e^{i\phi}$$

$$Y_1^{-1}(\theta,\phi) = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\theta \, e^{-i\phi}$$

escriba la expresión para $\left|Y_1^0(\theta,\phi)\right|^2 + \left|Y_1^1(\theta,\phi)\right|^2 + \left|Y_1^{-1}(\theta,\phi)\right|^2$

b. Demostrar que $\left|Y_1^0(\theta,\phi)\right|^2 + \left|Y_1^1(\theta,\phi)\right|^2 + \left|Y_1^{-1}(\theta,\phi)\right|^2$ no depende de θ y ϕ.

c. ¿Por qué este resultado demuestra que la densidad de carga para la subcapa llena $n = 2$, $l = 1$ es esféricamente simétrica?

P21.12 Relacione los números cuánticos L y S que son consistentes con los siguientes términos:

a. ^{4}S b. ^{4}G c. ^{3}P d. ^{2}D

P21.13 Relacione los números cuánticos permitidos m_l y m_s para las siguientes subcapas y determine la ocupación máxima de las subcapas:

a. $2p$ b. $3d$ c. $4f$ d. $5g$

P21.14 Se suman dos momentos angulares con números cuánticos $j_1 = 3/2$ y $j_2 = 5/2$. ¿Cuáles son los valores posibles de J para los estados del momento angular resultante?

P21.15 Calcule los términos que pueden derivar de la configuración $np^1n'p^1, n \neq n'$. Compare los resultados con los deducidos en el texto para np^2. ¿Qué configuración tiene más términos y por qué?

P21.16 Una forma general de calcular el número de estados que provienen de una configuración dada es como sigue: calcule las combinaciones de m_l y m_s para el primer electrón y llámele número n; el número de combinaciones usado es el número de electrones, que llamaremos m; el número de combinaciones no usadas es $n - m$. De acuerdo con la teoría de la probabilidad, el número de permutaciones distintas que derivan de la distribución de los m electrones entre las n combinaciones es $n!/[m!(n-m)!]$. Por ejemplo, el número de estados que provienen de una configuración p^2 es $6!/[2!4!] = 15$, que es el resultado obtenido en la Sección 21.8. Usando esta fórmula, calcule el número de formas posibles de situar cinco electrones en una subcapa d. ¿Cuál es el término del estado fundamental de la configuración d^5 y cuántos estados incluye el término?

P21.17 ¿De cuántas formas se pueden colocar tres electrones en una subcapa f? ¿Cuál es el término del estado fundamental para la configuración f^3, y cuántos estados hay asociados a este término? *Véase* el Problema 21.16.

P21.18 ¿Qué términos atómicos son posibles para las siguientes configuraciones electrónicas? Cuál de los posibles términos tiene la energía más baja?

a. ns^1np^1 b. ns^1nd^1 c. ns^2np^1 d. ns^1np^2

P21.19 El nivel del estado fundamental para el átomo de fósforo es ${}^4S_{3/2}$. Relacionar los valores posibles de L, M_L, S, M_S, J y M_J consistentes con este nivel.

P21.20 Deduzca los símbolos del término del estado fundamental para las siguientes configuraciones:

a. d^2 b. f^9 c. f^{14}

P21.21 Deduzca los símbolos del término del estado fundamental para las siguientes configuraciones:

a. s^1d^5 b. f^3 c. g^2

P21.22 ¿Cuáles son los niveles que derivan de un término ${}^4F$? ¿Cuántos están en cada nivel?

P21.23 Usando la Tabla 21.5, que relaciona los términos posibles que derivan de una configuración dada y las reglas de Hund, escriba los símbolos del término para el estado fundamental de los átomos H a F en la forma ${}^{(2S+1)}L_J$.

P21.24 Usando la Tabla 21.5, que relaciona los términos posibles que derivan de una configuración dada y las reglas de Hund, escriba los símbolos del términos para el estado fundamental de los átomos K a Cu, excluyendo el Cr, en la forma ${}^{(2S+1)}L_J$.

P21.25 Usando la Tabla 21.5, que relaciona los términos posibles que derivan de una configuración dada y las reglas de Hund, escribir las configuraciones y los símbolos del término para el estado fudamental de los iones F^- y Ca^{2+} en la forma ${}^{(2S+1)}L_J$.

P21.26 Deduzca los símbolos del término del estado fundamental para los siguientes átomos o iones:

a. H c. F^- e. Na^+ g. Sc
b. F d. Na f. P

P21.27 ¿Qué valores de J son posibles para un término ${}^6H$? Calcule el número de estados asociados a cada nivel y demuestre que el número total de estados es el mismo que el calculado a partir de $(2S + 1)(2L + 1)$.

P21.28 Dado que los niveles del término ${}^3P$ para el carbono tienen energías relativas (expresadas en número de ondas) de ${}^3P_1$–${}^3P_0$ = 16.4 cm^{-1} y ${}^3P_2$–${}^3P_1$ = 27.1 cm^{-1}, calcule la razón del número de átomos de C en los niveles ${}^3P_2$ y ${}^3P_0$ a 200 y 1000 K.

P21.29 El primer potencial de ionización del estado fundamental del He es 24.6 eV. La longitud de onda de la luz asociada con el término $1s2p$ ${}^1P$ es 58.44 nm. ¿Cuál es la energía de ionización del átomo de He en su estado excitado?

P21.30 En este problema hay que completar los pasos que faltan en la deducción de $E_{singlete} = E_{1s} + E_{2s} + J + K$ para el nivel singlete de la configuración $1s^12s^1$ del He.

a. Desarrolle la Ecuación (21.27) para obtener

$$E_{singlete} = \frac{1}{2}\int [1s(1)\,2s(2) + 2s(1)\,1s(2)](\hat{H}_1)\,[1s(1)\,2s(2) + 2s(1)\,1s(2)]\,d\tau_1$$
$$+ \frac{1}{2}\int [1s(1)\,2s(2) + 2s(1)\,1s(2)](\hat{H}_2)\,[1s(1)\,2s(2) + 2s(1)\,1s(2)]\,d\tau_2$$
$$+ \frac{1}{2}\iint [1s(1)\,2s(2) + 2s(1)\,1s(2)]\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\right)[1s(1)\,2s(2) + 2s(1)\,1s(2)]\,d\tau_1 d\tau_2$$

b. Partiendo de las ecuaciones $\hat{H}_i 1s(i) = E_{1s}1s(i)$ y $\hat{H}_i 2s(i) = E_{2s}2s(i)$, demuestre que

$$E_{singlete} = E_{1s} + E_{2s} + \frac{1}{2}\iint [1s(1)\,2s(2) + 2s(1)\,1s(2)]\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\right)[1s(1)\,2s(2) + 2s(1)\,1s(2)]\,d\tau_1 d\tau_2$$

c. Desarrolle la ecuación previa, usando la definición

$$J = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0}\iint [1s(1)]^2 \left(\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\right)[2s(2)]^2\, d\tau_1 d\tau_2 \quad \text{y}$$

$$K = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0}\iint [1s(1)\,2s(2)]\left(\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\right)[1s(2)\,2s(1)]\,d\tau_1 d\tau_2$$

para obtener el resultado, $E_{singlete} = E_{1s} + E_{2s} + J + K$.

P21.31 Para un átomo de capa cerrada, se puede representar una función de onda antisimétrica por un único determinante de Slater. Para un átomo de capa abierta, se necesita más de un determinante. Demuestre que la función de onda para el estado triplete $M_S = 0$ del He $1s^12s^1$ es una combinación lineal de dos determinantes de Slater del Problema Ejemplo 21.2. ¿Cuál de los dos son necesarios y cuál es la combinación lineal?

CAPÍTULO 22

Ejemplos de espectroscopía implicando a átomos

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

Las espectroscopías atómicas dan información sobre los niveles de energía discretos de un átomo y proporcionan la base para comprender el acoplamiento de los vectores momento angular de espín y orbital individuales, discutidos en el Capítulo 21. Debido a que los niveles de energía discretos de los átomos difieren, las espectroscopías atómicas dan información sobre la identidad y concentración de los átomos de una muestra. Por esta razón, las espectroscopías atómicas se usan ampliamente en Química Analítica. Los espectros de energía discretos de los átomos y la diferencia en las velocidades de transición entre los estados cuánticos se pueden usar para construir láseres que proporcionan una fuente intensa y coherente de radiación monocromática. Las espectroscopías atómicas proporcionan identificación elemental específica de las primeras capas atómicas de un sólido. Las reacciones de los átomos excitados electrónicamente pueden diferir grandemente de sus réplicas en el estado fundamental, como se evidencia mediante las reacciones en la atmósfera de la Tierra. ■

22.1 Lo esencial de la espectroscopía atómica

Todas las espectroscopías implican la absorción o emisión de energía que induce transiciones entre estados de un sistema cuántico. En este capítulo, discutimos las transiciones entre estados electrónicos en los átomos. Mientras que las energías implicadas en las transiciones rotacionales y vibracionales son del orden de 1 y 10 kJ mol^{-1}, respectivamente, las energías del fotón asociadas con las transiciones electrónicas son del orden de 200 a 1000 kJ mol^{-1}. Típicamente, estas energías están asociadas al rango de la radiación electromagnética desde el visible hasta los rayos X.

La información sobre los niveles de energía atómicos discutida en el Capítulo 21 se dedujo a partir de las espectroscopías atómicas. ¿Cómo es la información obtenida? La interpretación de los espectros requiere el conocimiento de las reglas de selección que se usan en la espectrscopía. Podemos deducir las **reglas de selección** basándonos en la aproximación dipolar (Sección 19.4). Pese a que las transiciones que están prohibidas en la **aproximación dipolar** pueden estar permitidas en una teoría de alto nivel, los experimentos muestran que las líneas espectrales asociadas a tales transiciones son muy débiles. En el Capítulo 19, se dedujo la regla de selección de dipolo para las transiciones vibracionales, $\Delta n = \pm 1$ y sin demostrar se estableció que la regla de selección para las transiciones rotacionales en moléculas diatómicas era $\Delta J = \pm 1$. ¿Qué reglas de selección se aplican a las transiciones entre niveles atómicos? Si se aplica el esquema del acoplamiento $\mathbf{L}-\mathbf{S}$ esquematizado en el Capítulo 21 (números atómicos menores que ~40), las reglas de selección de las transiciones atómicas son $\Delta l = \pm 1, \Delta L = 0, \pm 1$ y $\Delta J = 0, \pm 1$. Hay una

regla de selección adicional, $\Delta S = 0$, para el momento angular de espín. Nótese que la primera regla de selección se refiere al momento angular de un electrón implicado en la transición, mientras las otras reglas se refieren a la suma vectorial de todos los electrones del átomo. Hay que tener en cuenta que el número cuántico J, usado en este capítulo se refiere al momento angular electrónico total y no al momento angular rotacional.

La espectroscopía atómica es importante por dos cosas: por promover la comprensión de la mecánica cuántica de los átomos y, también, por muchas aplicaciones prácticas tales como en química analítica y láseres, que discutimos en este capítulo. A nivel fundamental, la energía relativa de los estados cuánticos individuales, se puede medir con alta precisión usando técnicas espectroscópicas. Una aplicación de tales medidas de alta precisión es el estándar para la unidad de tiempo de un segundo, que se basa en una transición entre estados del átomo de cesio, que tiene la frecuencia 9192631770 s^{-1}.

Debido a que los niveles de energía del átomo de hidrógeno se pueden expresar mediante

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} \tag{22.1}$$

donde n es el número cuántico principal. La frecuencia de las líneas de absorción en el espectro del átomo de hidrógeno viene dada por

$$\tilde{\nu} = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}\left(\frac{1}{n_{inicial}^2} - \frac{1}{n_{final}^2}\right) = R_H\left(\frac{1}{n_{inicial}^2} - \frac{1}{n_{final}^2}\right) \tag{22.2}$$

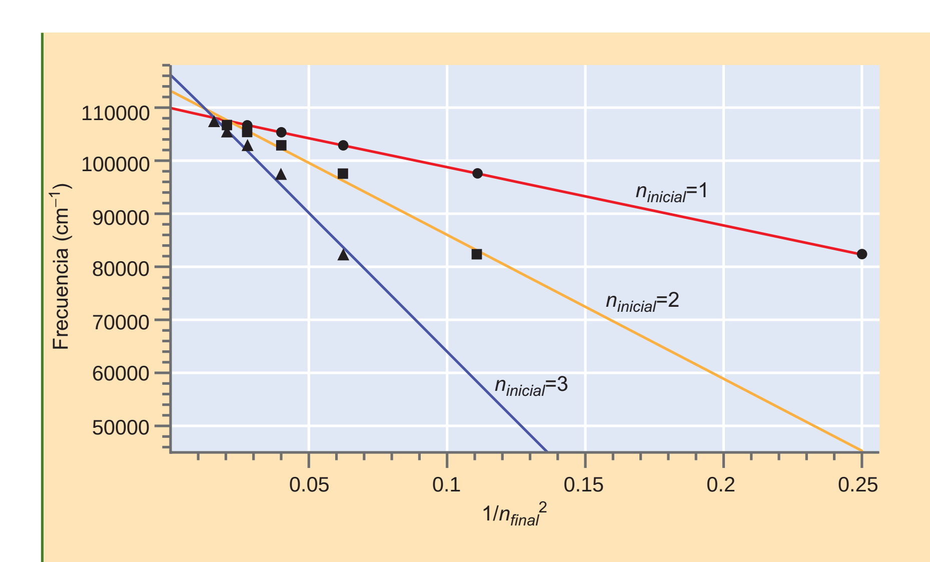
donde R_H es la constante de Rydberg. La deducción de esta fórmula fué uno de los primeros triunfos importantes de la Mecáncia Cuántica. La constante de Rydberg es una de las constantes fundamentales conocida con mayor precisión y tiene el valor de 109677.581 cm^{-1}. [*véase* el Problema 22.2 para una ecuación más exacta para $\tilde{\nu}$ que se basa en disponer el sistema de coordenadas centrado en el centro de masas en lugar de en el núcleo.] La serie de líneas espectrales asociadas a $n_{inicial} = 1$ se denomina serie de Lyman y las series asociadas a $n_{inicial} = 2, 3, 4$ y 5 se llaman series de Balmer, Paschen, Brackett y Pfund, respectivamente, en honor de los espectroscopistas que las identificaron.

PROBLEMA EJEMPLO 22.1

El espectro de absorción del átomo de hidrógeno muestra líneas a 82,258; 97,491; 102,823; 105,290 y 106,631 cm^{-1}. No hay líneas de baja frecuencia en el espectro. Use los métodos gráficos para determinar $n_{inicial}$ y la energía de ionización del átomo de hidrógeno en este estado.

Solución

Sabemos que las frecuencias de transición siguen una fórmula como la Ecuación (22.2) y permite determinar $n_{inicial}$ y la energía de ionización, a partir de un número limitado de transiciones entre estados ligados. La representación de $\tilde{\nu}$ frente a los valores supuestos de $1/n_{final}^2$ tiene una pendiente de $2R_H$ e intercepta con el eje de frecuencia en $R_H/n_{inicial}^2$. Sin embargo, tanto $n_{inicial}$ como n_{final} son desconocidas, de forma que al representar los datos, los valores de n_{final} se tienen que asignar a las frecuencias observadas. Como no hay líneas de baja frecuencia en el espectro, el valor más bajo de n_{final} es $n_{inicial} + 1$. Escojemos diferentes combinaciones de los valores de n_{final} y $n_{inicial}$ para ver si la pendiente y la ordenada en el origen son consistentes con los valores esperados de $2R_H$ y $R_H/n_{inicial}^2$. En este caso, la secuencia de las líneas espectrales se supone que corresponde a $n_{final} = 2, 3, 4, 5$ y 6 para un valor supuesto de $n_{inicial} = 1$; $n_{final} = 3, 4, 5, 6$ y 7 para un valor supuesto de $n_{inicial} = 2$; y $n_{final} = 4, 5, 6, 7$ y 8 para un valor supuesto de $n_{inicial} = 3$. Las gráficas se muestran en la siguiente figura:



Las pendientes y ordenadas en el origen para los valores supuestos de $n_{inicial}$ son:

$n_{inicial}$ supuesto	Pendiente (cm^{-1})	Ordenada (cm^{-1})
1	-1.10×10^5	1.10×10^5
2	-2.71×10^5	1.13×10^5
3	-5.23×10^5	1.16×10^5

Examinando la consistencia de estos valores con los valores esperados, podemos concluir que $n_{inicial} = 1$. La energía de ionización del átomo de hidrógeno en este estado es hcR_H, correspondiente a $n_{final} \rightarrow \infty$ o 2.18×10^{-18} J. En este ejemplo el número de cifras significativas para la pendiente y la ordenada en el origen es aproximado y el apropiado se debe basar en un análisis de error de los datos.

Generalmente se visualiza la información de los espectros atómicos en un formato estándar denominado **diagrama de Grotrian**. En la Figura 22.1 se muestra un ejemplo para el He, en el que el acoplamiento **L** − **S** es un buen modelo. La figura muestra la información de la configuración a continuación de los niveles de energía y las configuración se disponen de acuerdo con sus energías y símbolos de los términos. Los estados singlete y triplete se muestran en partes separadas del diagrama, debido a que las transiciones entre estos estados no ocu-

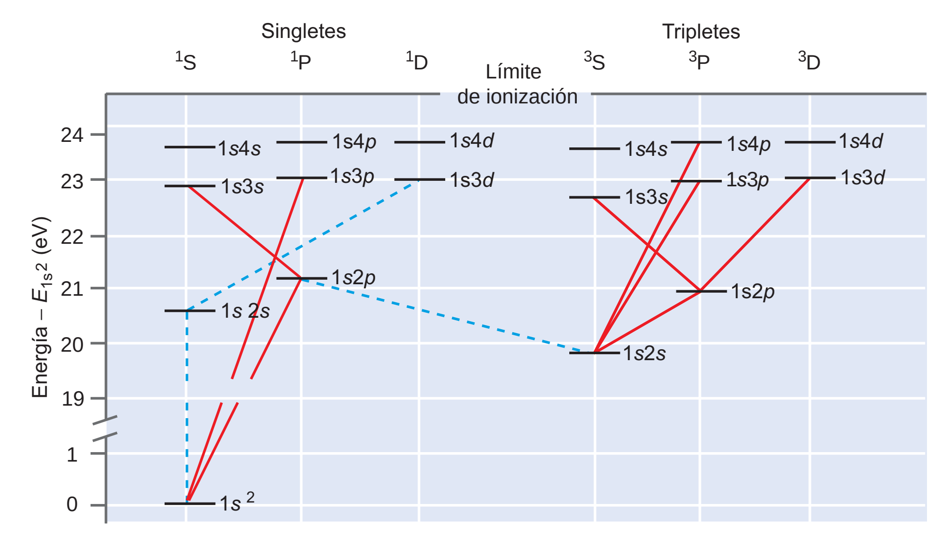


FIGURA 22.1
Estados fundamental y primeros excitados del átomo de He en una escala de energía. Se han omitido todos los términos para los que $l > 2$ y $n > 4$ para simplificar la presentación. La línea horizontal superior indica la energía de ionización del He. Por debajo de esta energía todos los estados son discretos; por encima de este nivel, la energía del espectro es continua. Se muestran varias, pero no todas, las transiciones permitidas (líneas continuas) y prohibidas (líneas de trazos). ¿Qué regla de selección violan las transiciones prohibidas?

rren debido a la regla de selección $\Delta S = 0$. Los términos ^{3}P y ^{3}D del He se desdoblan en niveles con diferentes valores de J, pero debido a que la interacción espín-órbita es tan pequeña para el He, no se muestra el desdoblamiento en la Figura 22.1. Por ejemplo, los niveles $^3P_0$ y $^3P_2$, que provienen de la configuración $1s2p$ difieren en energía solamente en un 0.0006 %.

22.2 Técnicas analíticas basadas en la espectroscopía atómica

La absorción y emisión de luz que ocurre en las transiciones entre diferentes niveles atómicos proporciona una herramienta poderosa para el análisis cualitativo y cuantitativo de muestras de interés químico. Por ejemplo, la concentración de plomo en la sangre humana y la presencia de metales tóxicos en el agua potable se determinan rutinariamente usando **espectroscopías de emisión y de absorción atómicas**. La Figura 22.2 ilustra cómo se implementan estas dos técnicas espectroscópicas. Una muestra idealizada, en forma de gotas muy pequeñas (~1–10 μm de diámetro), de una disolución o suspensión, se inyecta en la zona caliente del espectrómetro. La zona caliente puede tener la forma de una llama, horno de grafito calentado eléctricamente o una fuente de arco de plasma. El principal requisito de la zona caliente es que debe convertir una porción de moléculas de la muestra de interés en átomos en sus estados fundamental y excitados.

Primero discutamos la espectroscoìa de emsisión atómica. En esta técnica, la luz emitida por los átomos en el estado excitado cuando sufren transiciones bajando al estado fundamental, se dispersa en sus longitudes de onda componentes, mediante un monocromador y la intensidad de la radiación se mide en función de la longitud de onda. Debido a que la intensidad de la luz emitida es proporcional al número de átomos en el estado excitado y debido a que la longitud de onda a la que ocurre la emisión son características del átomo, la técnica se puede usar tanto para el análisis cualitativo como cuantitativo. Se puede alcanzar la temperatura en el intervalo de 1800 a 3500 K en llamas y hornos de carbón y hasta 10,000 K en las fuentes de arco de plasma. Se requieren estas elevadas temperaturas para producir suficientes átomos en los estados excitados de forma que puedan emitir luz, como se demuestra en el Problema Ejemplo 22.2.

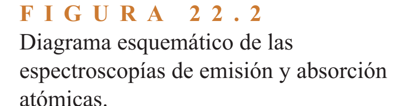
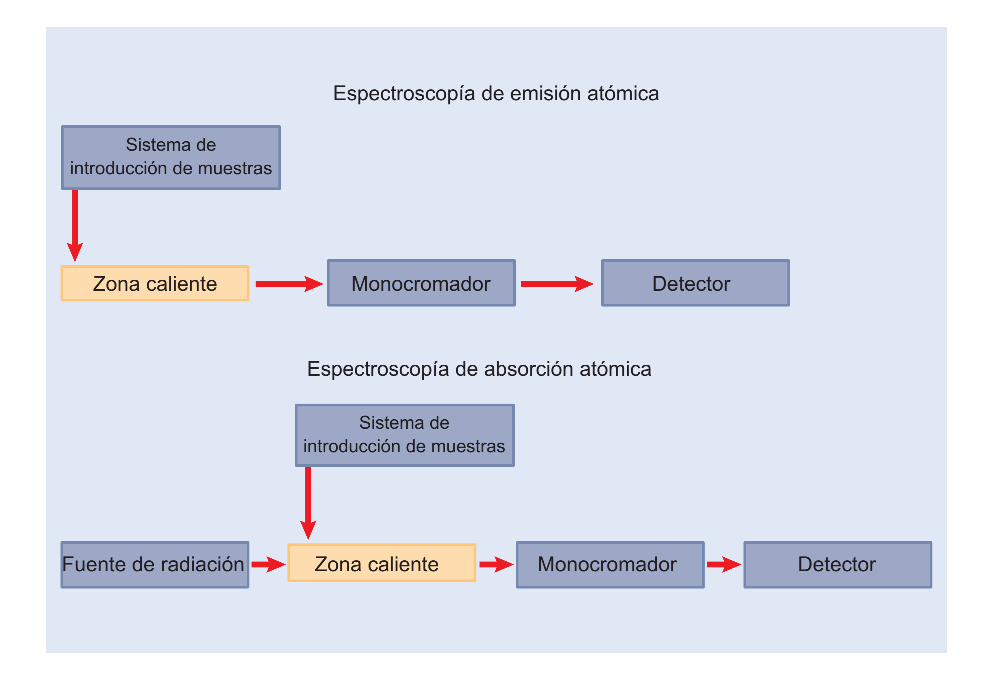
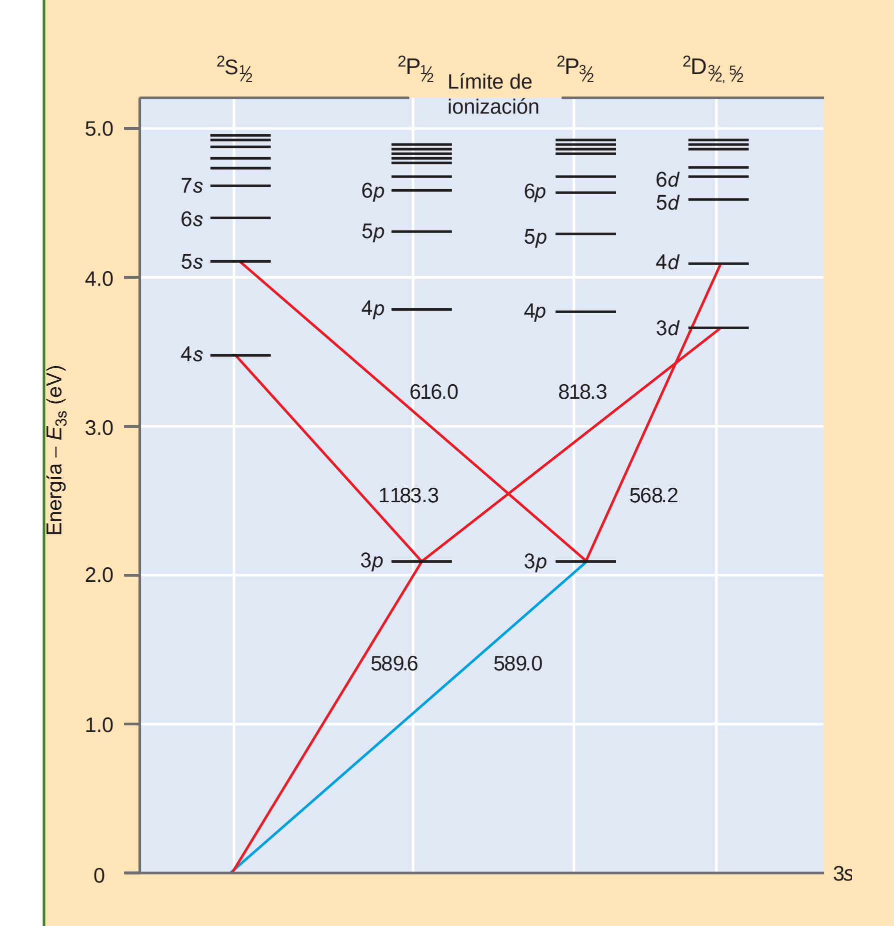


FIGURA 22.2
Diagrama esquemático de las espectroscopías de emisión y absorción atómicas.



PROBLEMA EJEMPLO 22.2

La transición $^2S_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$ del sodio tiene una longitud de onda de 589.0 nm. Esta es una de las líneas características de las lámparas de vapor de sodio, usadas para la iluminación urbana y es la que da a las lámparas el color amarillo–naranja. Calcular la razón del número de átomos en estos dos estados a 1500, 2500 y 3500 K. La siguiente figura es un diagrama de Grotrian para el Na (no a escala) en el que se muestra la transición de interés mediante una línea azul.



Solución

La razón de átomos en los niveles superior e inferior viene dada por la distribución de Boltzmann:

$$\frac{n_{sup}}{n_{inf}} = \frac{g_{sup}}{g_{inf}}\, e^{-\left(\varepsilon_{sup}-\varepsilon_{inf}\right)/kT} = \frac{g_{sup}}{g_{inf}}\, e^{-hc/\left(\lambda_{transición}kT\right)}$$

Las degeneraciones, g, vienen dadas por $2J+1$, que es el número de estados en cada nivel:

$$g_{sup} = 2\times\frac{3}{2}+1=4 \qquad \text{y} \qquad g_{inf} = 2\times\frac{1}{2}+1=2$$

A partir de la distribuciòn de Boltzmann,

$$\frac{n_{sup}}{n_{inf}} = \frac{g_{sup}}{g_{inf}} \exp(-hc/\lambda_{transición} kT)$$

$$= \frac{4}{2} \exp\left[-\frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(2.998 \times 10^{8} \text{ m s}^{-1})}{(589.0 \times 10^{-9} \text{ m})(1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times T}\right]$$

$$= 2 \exp\left(-\frac{24421.6}{T}\right) = 1.699 \times 10^{-7} \text{ a } 1500 \text{ K}, 1.144 \times 10^{-4} \text{ a } 2500 \text{ K},$$

$$\text{y} \quad 1.865 \times 10^{-3} \text{ a } 3500 \text{ K}$$

Como hemos visto en el anterior Problema Ejemplo, la fracción de átomos en el estado excitado es muy pequeña, pero aumenta rápidamente con la temperatura. Se usa mucho la temperatura muy elevada de las fuentes de arco de plasma debido a que permiten observar la emisión de luz tanto desde los estados excitados más altos como de los iones. Esto aumenta mucho la sensibilidad de la técnica. Sin embargo, debido a que los fotones se pueden detectar con eficiencia muy elevada, se pueden obtener medidas a partir de sistemas para los que $n_{superior}/n_{inferior}$ es muy pequeña. Por ejemplo, se alcanza una temperatura de ~3000 K en una llama de oxígeno–gas natural. Si se pone en la llama una pequeña cantidad de NaCl, $n_{superior}/n_{inferior} \sim 6 \times 10$ para el Na, como muestra el Problema Ejemplo 22.2. Aún con este, más bien bajo grado de excitación, resulta una emisión amarilla brillante de las líneas de emisión de la llama en 589.0 y 589.6-nm, claramente visible a simple vista. La sensibilidad de la técnica se puede realzar usando fotomultiplicadores y la transición espectral para la que $n_{superior}/n_{inferior} < 10^{-}$ se usa rutinariamente en Química Analítica.

La espectroscopía de absorción atómica difiere de la espectroscopía de emisión atómica en que la luz pasa a través de la zona caliente y se detecta la absorción asociada a las transiciones del estado inferior al superior. Debido a que esta técnica descansa en la población del estado mas bajo en lugar de los estados atómicos altamente excitados, tiene algunas ventajas de sensibilidad sobre la espectroscopía de emisión atómica. Llegará a ser una técnica usada muy ampliamente cuando los investigadores comprueben que la sensibilidad aumenta mucho si la fuente de luz fuera casi monocromática con una longitud de onda centrada en $\lambda_{transición}$. La ventaja de esta disposición se puede ver en la Figura 22.3.

Sólo una pequeña fracción de la luz de banda ancha que pasa a través de la zona caliente, se absorbe en la transición de interés. Para detectar la absorción, se necesita dispersar la luz con una red de difracción y se debe medir la intensidad de la luz en función de la frecuencia.

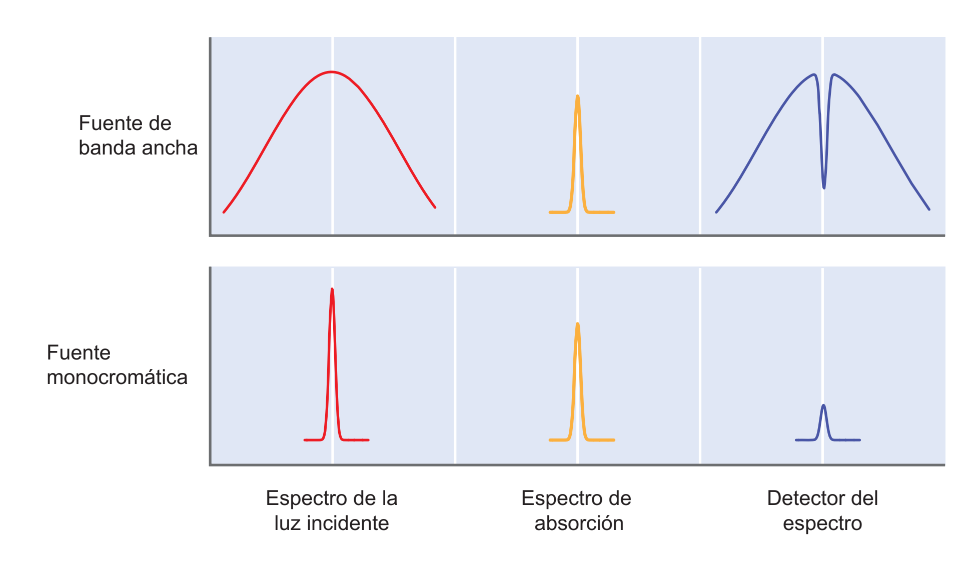


FIGURA 22.3
La intensidad de la luz frente a su frecuencia a la entrada de la zona caliente y en el detector para fuentes de banda ancha y monocromáticas. El espectro de absorción del átomo que se detecta se muestra en la columna de enmedio.

Debido a que la fuente monocromática se hace coincidir con la transición, tanto en frecuencia como en anchura de línea, la detección debe ser mucho más fácil. Sólo se necesita un simple monocromador para eliminar la luz de fondo antes de que la luz se focalice en el detector. La clave de la implementación de esta técnica fue el desarrollo de las lámparas de descarga de gas de cátodo hueco que emiten luz a las frecuencias características de los matreiales del cátodo. Usando una matriz de estas, relativamente baratas, lámparas en un simple espectrómetro, se puede llevar a cabo el análisis de diferentes elementos de interés.

La sensibilidad de la espectroscopía de emisión y absorción atómicas, depende del elemento y se sitúa desde 10^{-4} µg/ml para el Mg a 10^{-2} µg/ml para el Pt. Estas técnicas se usan en una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo al análisis del agua potable y el consumo de los motores, detectando en los aceites lubricantes cantidades traza de metales desgastados.

22.3 El efecto Doppler

Una nueva aplicación de la espectroscopía atómica proviene del **efecto Doppler**. Si una fuente que irradia luz se mueve en relación a un observador, éste ve un cambio en la frecuencia de la luz, como se muestra en la Figura 22.4.

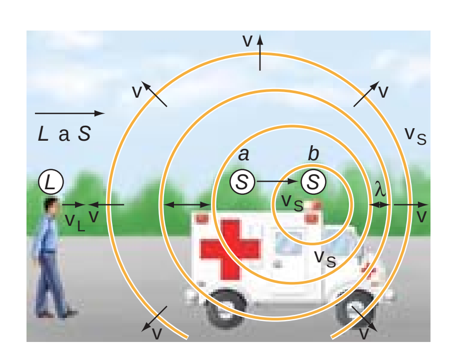


FIGURA 22.4 La frecuencia de la luz o del sonido en la posición del observador L depende de la velocidad relativa de la fuente S y del observador.

El desplazamiento de frecuencia viene dado por la fórmula

$$\omega = \omega_0 \sqrt{(1 \pm \mathrm{v}_z/c)/(1 \mp \mathrm{v}_z/c)} \qquad (22.3)$$

En esta fórmula, v_z es la componente de la velocidad en la dirección de la observación, c es la velocidad de la luz y ω_0 es la frecuencia de la luz en el marco en el que la fuente es estacionaria. Los signos de arriba y de abajo se refieren a que el objeto se aproxime o se aleje del observador, respectivamente. Nótese que el desplazamiento en frecuencia es positivo para los objetos que se aproximan (el llamado "desplazamiento azul") y negativo para los objetos que se alejan (el llamado "desplazamiento rojo"). El desplazamiento Doppler se usa para medir la velocidad a la que se mueven las estrellas y otros objetos astronómicos radiantes con relación a la Tierra .

PROBLEMA EJEMPLO 22.3

Una línea en la serie de emisión de Lyman para el hidrógeno atómico ($n_{final} = 1$), para el que la longitud de onda es 121.6 nm para un átomo en reposo, se observa en un quasar particular a 445.1 nm. ¿La fuente está aproximándose hacia o alejándose del observador? ¿Cual es la magnitud de la velocidad?

Solución

Debido a que la frecuencia observada es menor que la que se observaría para un átomo en reposo, el objeto está alejándose. La velocidad relativa viene dada por

$$\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2 = \left(1 - \frac{\mathrm{v}_z}{c}\right) \Big/ \left(1 + \frac{\mathrm{v}_z}{c}\right) \quad \text{o}$$

$$\frac{\mathrm{v}_z}{c} = \frac{1-(\omega/\omega_0)^2}{1+(\omega/\omega_0)^2} = \frac{1-(\lambda_0/\lambda)^2}{1+(\lambda_0/\lambda)^2}$$

$$= \frac{1-(121.6/445.1)^2}{1+(121.6/445.1)^2} = 0.8611; \quad \mathrm{v}_z = 2.582 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Para velocidades de fuente mucho menores que la velocidad de la luz se aplica

$$\omega = \omega_0 \left(1 \Big/ 1 \mp \frac{\mathrm{v}_z}{c} \right) \qquad (22.4)$$

fórmula no relativista apropiada para un gas de átomos o moléculas para las que la distribución de velocidades viene dada por la distribución de Maxwell-Boltzmann. Debido a que todas las direcciones de la velocidad están igualmente representadas para una velocidad particular, v_z tiene un rango

grande para un gas a una temperatura dada, centrada en $v_z = 0$. Por tanto, la frecuencia no se desplaza; en lugar de ello, se ensancha la línea espectral. Esto se denomina **ensanchamiento Doppler**. Debido a que las velocidades atómicas y moleculares son muy pequeñas comparadas con la velocidad de la luz, el ensanchamiento de una línea de frecuencia ω_0 es del orden de 1 parte en 10^6. Este efecto no es tan importante como el desplazamiento de la frecuencia para un quasar, pero es de importancia para determinar la anchura de línea de un láser, como veremos en la Sección siguiente.

22.4 El láser de helio – neón

En esta sección, demostraremos la relevancia de los principios básicos del funcionamiento de un láser, discutidos anterioremente. Nos centramos en el láser común de He–Ne. Para comprender el láser de He–Ne, usamos los conceptos de absorción, emisión espontánea y emisión estimulada introducidos en el Capítulo 19. Los tres procesos obedecen las mismas reglas de selección: $\Delta l = \pm 1$ para un electrón y $\Delta L = 0$ o ± 1 para un átomo.

La emisión espontánea y estimulada difieren en un aspecto importante. La **emisión espontánea** es un proceso enteramente al azar, y los fotones que se emiten son incoherentes, significando que sus fases y direcciones de propagación son al azar. Una bombilla es una **fuente de fotones incoherente**. La relación de fase entre los fotones individuales es al azar y debido a que la dirección de propagación de los fotones es al azar, la intensidad de la fuente decae con el cuadrado de la distancia. En la **emisión estimulada**, la fase y la dirección de propagación son la misma que la del fotón incidente. Esto se denomina emisión de fotones coherente. Un **láser** es una fuente de radiación coherente. Todos los fotones están en fase y debido a que tienen la misma dirección de propagación, la divergencia del haz es muy pequeña. Esto explica por qué un haz láser que se refleja en la luna todavía tiene una intensidad medible cuando vuelve a la Tierra. Esta discusión pone en claro que una **fuente de fotones coherente** se basa en una emisión estimulada en lugar de en una espontánea. Sin embargo, $B_{12} = B_{21}$, como se demostró en la Sección 19.2. Por tanto, las velocidades de absorción y de emisión estimulada son iguales para $N_1 = N_2$. La emisión estimulada con una amplificación de la luz sólo dominará a la absorción si $N_2 > N_1$. Esto se llama inversión de población, porque para igual degeneración de los niveles, el estado de energía más baja tiene una población más elevada en el equilibrio. La clave para hacer práctico un láser es crear una inversión de población estable. Pese a que la inversión de población no es posible en condiciones de equilibrio, es posible mantener una distribución tal en condiciones estacionarias si las velocidades relativas de las transiciones entre los niveles son apropiadas. Esto se ilustra en la Figura 22.5.

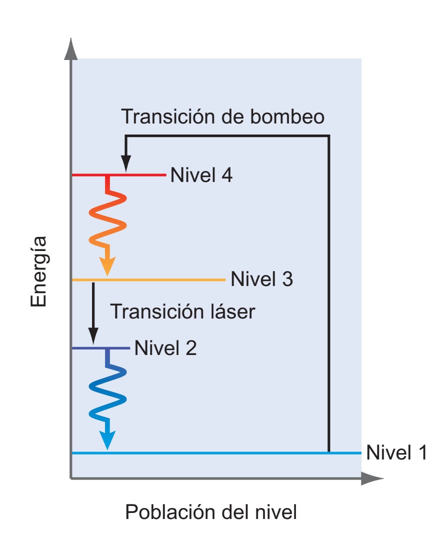


FIGURA 22.5
Representación esquemática de un láser de cuatro niveles. Se representa la energía verticalmente, y el nivel de población horizontalmente.

Se puede usar la Figura 22.5 para comprender cómo se establece y mantiene la inversión de población entre los niveles implicados en una transición láser. Las longitudes de las líneas horizontales representan que los niveles son proporcionales a las poblaciones de los niveles N_1 a N_4. El paso inicial implica la creación de una población significativa en el nivel 4 por transiciones desde el nivel 1. Esto se completa mediante una fuente externa, que para un láser de He–Ne es una descarga eléctrica en un tubo que contiene la mezcla de gases. La relajación al nivel 3 puede ocurrir a través de la emisión espontánea de un fotón, como se indica por la flecha curvada. De froma similar, también puede ocurrir la relajación desde el nivel 2 al nivel 1 a través de la emisión espontánea de un fotón. Si este segundo proceso de relajación es rápido comparado con el primero, N_3 se mantendrá a un nivel más alto que N_2. De esta forma, se establece una inversión de población. La ventaja de tener la transición láser entre los niveles 3 y 2 en lugar de entre el 2 y el 1, es que N_2 se puede mantener bajo si la relajación al nivel 1 a partir del nivel 2 es rápida. No es posible mantener N_1 a un nivel bajo porque los átomos en el estado fundamental no pueden decaer a un estado más bajo.

Esta discusión muestra cómo se puede establecer una inversión de población. ¿Cómo se puede mantener una transición láser continua basada en la emsión estimulada? Esto es posible llevando a cabo el proceso que se indica en la Figura 22.5 en un **resonador óptico** como muestra la Figura 22.6.

La mezcla de He-Ne se pone en un tubo de vidrio con unos espejos paralelos cuidadosamente alineados en cada extremo. Se insertan electrodos para mantener la descarga eléctrica que bombea al nivel 4 a partir del nivel 1. La luz reflejada detrás y delante en la cavidad óptica entre los dos espejos interfiere constructivamente sólo si $n\lambda = n(c/\nu) = 2d$, donde d es la dis-

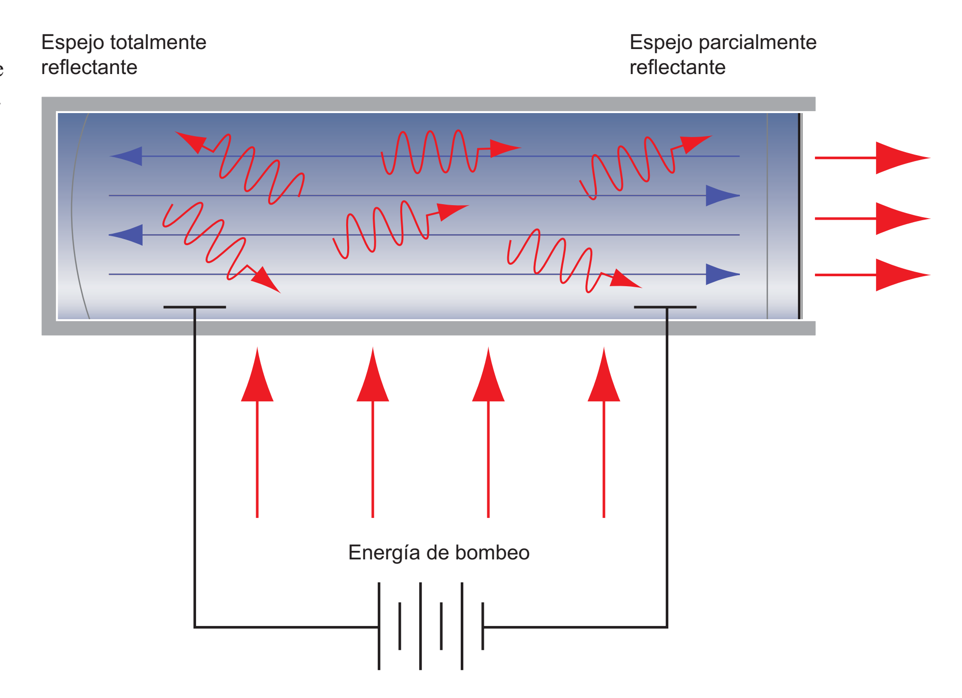


FIGURA 22.6
Representación esquemática de un láser de He-Ne operado como un resonador óptico. Las líneas paralelas en el resonador representan la emisión estimulada coherente que se amplifica por el resonador y las onduladas representan los eventos de emisión espontánea incoherentes.

tancia entre los espejos y n es un entero. La siguiente interferencia constructiva ocurre cuando $n \rightarrow n+1$. La diferencia en frecuencia entre estos dos modos es $\Delta\nu = (c/2d)$, que define la anchura de banda de la cavidad. El número de modos que contribuye a la acción láser viene determinado por dos factores: las frecuencias de los **modos del resonador** y la anchura en frecuencia de la transición de la emisión estimulada. La anchura de la transición está determinada por el ensanchamiento Doppler, que proviene, a través del movimiento térmico, de los átomos o moléculas de la fase gas. En la Figura 22.7 se muestra un diagrama esquemático de un láser de He–Ne, incluyendo el ánodo, cátodo y el suministro de potencia necesarios para mantener la descarga eléctrica así como el resonador óptico.

En la Figura 22.8 se indican 6 de los posibles modos del resonador. La curva marcada con "anchura de línea Doppler" da el número relativo de átomos en el resonador, en función de la frecuencia a la que emiten luz. El producto de estas dos funciones da las intensidades relativas de la emisión estimulada a las diferentes frecuencias soportadas por el resonador. Esto se

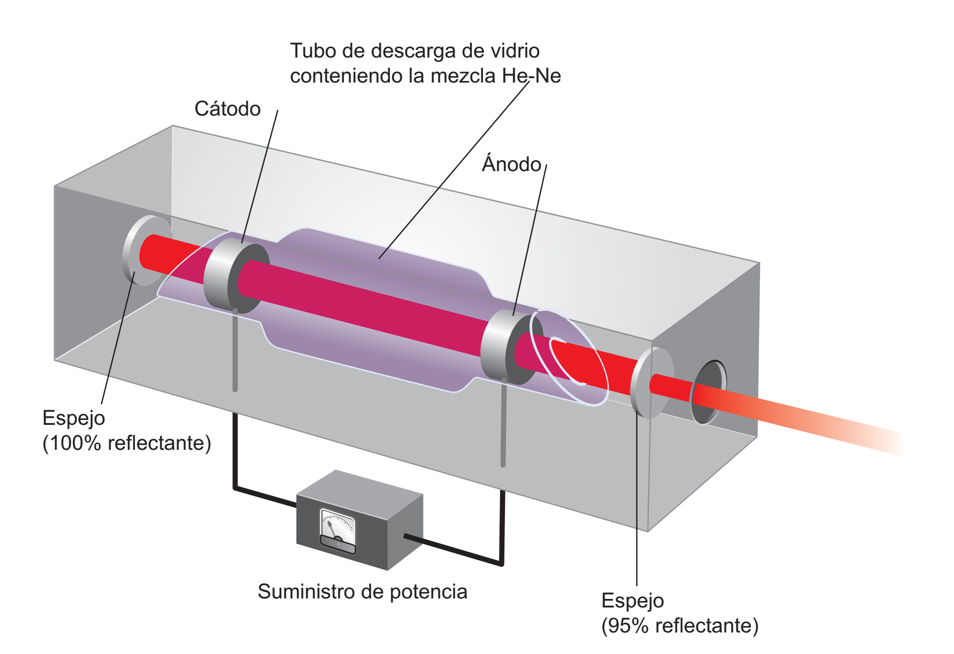
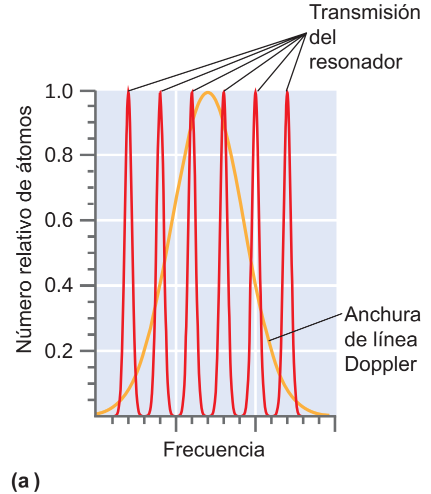


FIGURA 22.7
Diagrama esquemático de un láser de He-Ne.



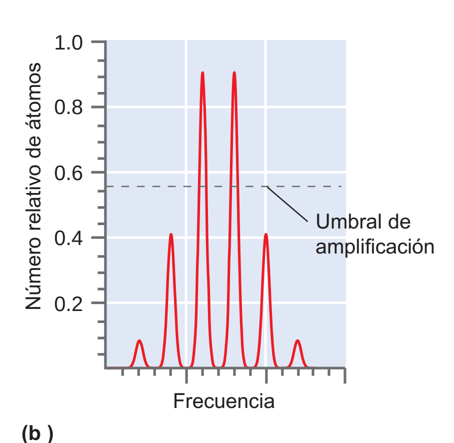


FIGURA 22.8
La anchura de línea de una transición en un láser de He-Ne es el ensanchamiento Doppler a través de la ley de distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann. (a) La transmisión del resonador disminuye la anchura de línea de la transición láser por debajo del límite Doppler. (b) El umbral de amplificación reduce, además, el número de frecuencias soportadas por la resonancia.

muestra en la Figura 22.8b. Debido a las pérdidas en la cavidad, sólo puede sostenerse una transición láser si hay suficientes átomos de la cavidad en el estado excitado para la resonancia soportada. En la Figura 22.8, sólo dos modos de resonador dan lugar a intensidad suficiente para mantener el láser. El principal efecto del resonador óptico es disminuir la $\Delta\nu$ asociada a la frecuencia de una transición láser, por debajo del límite Doppler. El Problema Ejemplo 22.4 muestra como varía el número de modos soportados con la temperatura del gas.

PROBLEMA EJEMPLO 22.4

La función de distribución que describe la probabilidad de encontrar un valor particular de la magnitud velocidad en una dimensión, v, en un gas a la temperatura T viene dado por

$$f(\mathrm{v})d\mathrm{v} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\; e^{-(m\mathrm{v}^2/2kT)}d\mathrm{v}$$

Esta distribución de velociad da lugar a un ensanchamiento en frecuencia de la línea láser que viene dado por

$$I(\nu)d\nu = \sqrt{\frac{mc^2}{2\pi kT\;\nu_0^2}}\;\exp\left\{-\left[\frac{mc^2}{2kT}\left(\frac{\nu-\nu_0}{\nu_0}\right)^2\right]\right\}d\nu$$

El símbolo c significa la velocidad de la luz y k es la constante de Boltzmann. A continuación calculamos el ensanchamiento de la línea de 632.8 nm del láser de He-Ne en función de T.

a. Represente $I(\nu)$ para $T = 100$, 300 y 1000 K, usando la masa apropiada para el átomo de Ne y determine la anchura en frecuencia a la mitad de la amplitud máxima de $I(\nu)$ para cada una de las tres temperaturas.

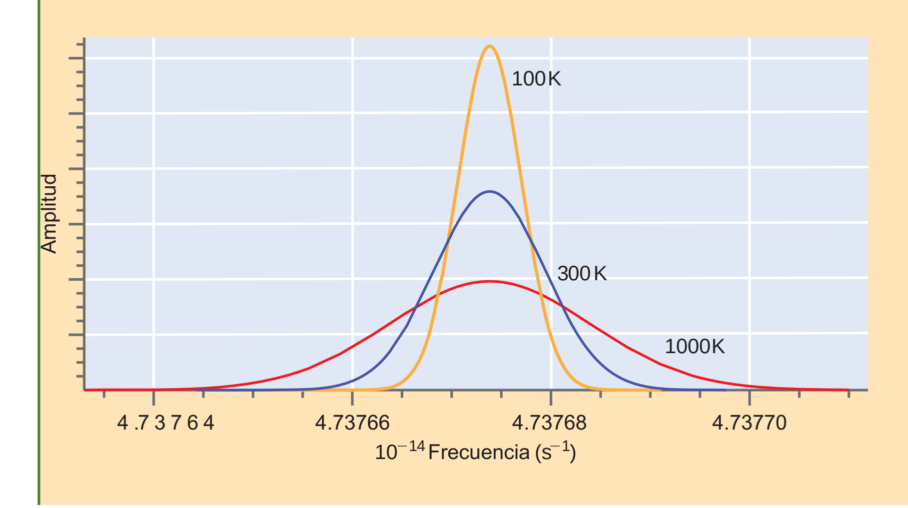
b. Suponiendo que el umbral de amplificación es 0% de la amplitud máxima, ¿cuántos modos podrían dar lugar a amplificación en una cavidad de longitud 100 cm?

Solución

a. Esta función tiene la forma de una distribución gausiana o normal, dada por

$$f_{\nu_0,\sigma}(\nu)d\nu = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}e^{-\left[(\nu-\nu_0)/2\sigma^2\right]}d\nu$$

La anchura total a la mitad de la altura es 2.35 σ o para este caso, $2.35\sqrt{kT\nu_0^2/mc^2}$. Esto da anchras medias de $7.554\times10^8\ \mathrm{s}^{-1}$, $1.308\times10^9\ \mathrm{s}^{-1}$ y $2.388\times10^9\ \mathrm{s}^{-1}$ a las temperaturas de 100, 300 y 1000 K respectivamente. Se representan aquí las funciones $I(\nu)$:



b. El espaciado en frecuencia entre dos modos viene dado por

$$\Delta\nu = \frac{c}{2d} = \frac{2.998\times10^{8}\ \text{m s}^{-1}}{2\times1\ \text{m}} = 1.5\times10^{8}\ \text{s}^{-1}$$

La anchura de la distribución de velocidad soportará 5 modos a 100 *K*, 8 modos a 300 *K* y 15 modos a 1000 *K*. El ensanchamiento Doppler más pequeño a baja temperatura reduce considerablemente el número de modos posibles.



22.1 Simulación de un láser

Añadiendo un filtro óptico adicional en el tubo del láser, es posible tener solamente un modo amplificado por el resonador. Esto significa que la única transición de interés se incrementa por reflexiones múltiples en el resonador óptico. Además, toda la luz de la frecuencia correcta, pero con dirección de propagación que no es perpendicular a los espejos, no se incrementa a través de las múltiples reflexiones. De esta forma, el resonador produce una onda estacionaria a la frecuencia del láser, que tiene una dirección de propagación alineada según el eje del tubo del láser. Esto provoca, además, que se emitan fotones desde el medio láser (mezcla de He–Ne) mediante emisión estimulada. Como discutimos previamente, estos fotones están exactamente en fase con los fotones que estimulan la emisión y tienen la misma dirección de propagación. Estos fotones amplifican la onda estacionaria, que debido a su mayor intensidad, provoca incluso más emisión estimulada. Permitiendo que uno de los espejos de los fondos transmita parcialmente, se deja escapar la luz y el resultado es un haz láser cocohrente y bien colimado.

Hasta aquí, hemos discutido el láser a nivel esquemático. ¿Cómo se relaciona esta discusión con los niveles de energía del He y el Ne? En la Figura 22.9 se muestra la relación. La descarga eléctrica en el tubo del láser produce electrones e iones cargados positivamente. Los electrones se ven acelerados por el campo eléctrico y pueden excitar a los átomos de He desde los estados del término ^{1}S de la configuración 1s^2 a los estados de los términos ^{1}S y ^{3}S de la configuración $1s2s$. Esta es la **transición de bombeo** en el esquema mostrado en la Figura 22.5. Esta transición ocurre debido a una colisión en lugar de a través de la absorción de un fotón y, por tanto, las reglas de selección normales no se aplican. Como las reglas de selección $\Delta S = 0$ y $\Delta l = \pm 1$ prohiben las transiciones al estado fundamental, estos estados tienen una vida larga. Los átomos de He excitados transfieren efectivamente sus energías, mediante colisiones, a estados de las configuraciones $2p^5 5s$ y $2p^5 4s$ del Ne. Esto crea una inversiòn de población relativa a los estados del Ne de la configuración $2p^5 4p$ y $2p^5 3p$. Estos niveles están implicados en la **transición láser** a través de la emisión estimulada. La emisión espontánea a los estados de la configuración $2p^5 3s$ y la desactivación colisional en la superficie interna del resonador óptico despuebla el estado inferior de la trasición láser y asegura que se mantenga la inversión de población. La excitación inicial es a los estados excitados del He, que constan de un único término. Sin embargo, las configuraciones del estado excitado del Ne da lugar a varios términos (^{3}P y ^{1}P para

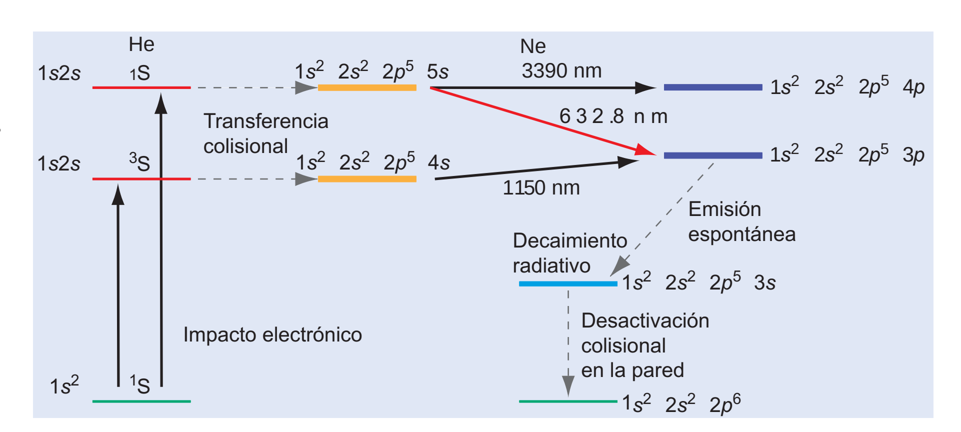
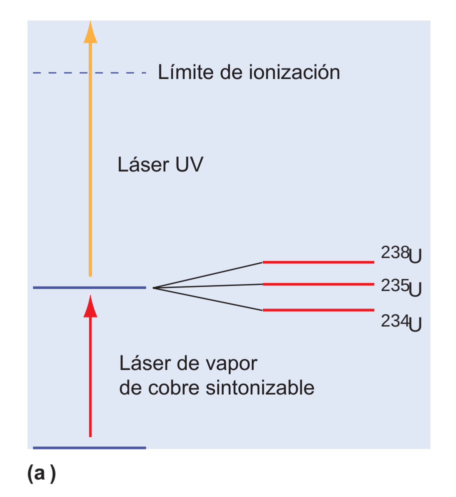
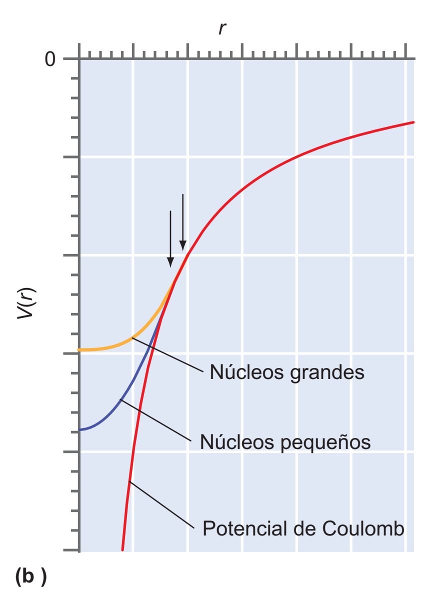


FIGURA 22.9
Transiciones en el láser de He-Ne. Las líneas continuas inclinadas, en la parte superior derecha de la figura, muestran tres posibles transiciones láser.



(a)



(b)

FIGURA 22.10
Se muestra esquemáticamente el principio de la excitación isotópica con el láser (no a escala). El potencial electrón–núcleo se desvía de un potencial de Coulomb dentro del radio nuclear, que se indica por las flechas verticales en la parte (b). Debido a que esta distancia depende del volumen nuclear, depende del número de neutrones del núcleo para un número atómico dado. Esta muy pequeña variación de $V(r)$ para los isótopos ^{234}U a ^{238}U da lugar a un desdoblamiento de energía para los estados que implican a los electrones *s*. Por medio de una combinación de excitación de dos fotones e ionización, este desdoblamiento se puede utilizar para ionizar selectivamente un isótopo particular.

$2p^54s$ y $2p^55s$ y ^{3}D, ^{1}D, ^{3}P, ^{1}P, ^{3}S y ^{1}S para $2p^53p$ y $2p^54p$). El conjunto de estos estados se indica en la figura mediante líneas anchas, significando un rango de energías.

Nótese que varias longitudes de onda pueden dar lugar a transiciones láser. Revistiendo los espejos del resonador óptico, se asegura que sólo se reflejan en el rango de interés. Usualmente se configura el resonador para soportar la transición de 632.8 nm en la parte visible del espectro. Esto corresponde a la luz roja que usualmente se ve en los láseres de He-Ne.

22.5 Separación de isótopos con láser

Hay disponibles varios caminos para separar átomos y moléculas en sus diferentes isótopos. Es posible la separación por difusión en fase gas debido a que la velocidad de las moléculas depende del peso molecular, *M*, como $M^{-1/2}$. Para fabricar varillas de combustible para reactores nucleares, el combuatible uranio que contiene los isótopos ^{234}U, ^{235}U y ^{238} U se debe enriquecerse en el isótopo fisionable ^{235}U. Esto se ha hecho a gran escala haciendo reaccionar uranio con flúor para producir la molécula en fase gas de UF_6. Este gas se enriquece en el isótopo ^{235}U por centrifugación.

Es factible, pese a que no es práctico a escala industrial, conseguir un grado mucho más elevado de enriquecimiento, usando la ionización selectiva con láser del isótopo ^{235}U. En la Figura 22.10 se muestra esquemáticamente el principio. Se usa un láser de vapor de cobre sintonizable con una anchura de línea muy estrecha para excitar los átomos de uranio del estado fundamental a un estado excitado, implicando los electrones 7s. Como indica la Figura 22.10b, los estados electrónicos de los distintos isótopos tienen energías ligeramente diferentes, y la anchura de banda del láser es suficientemente pequeña para excitar sólo un isótopo. Se usa un segundo pulso láser para ionizar el isótopo excitado selectivamente. Se pueden colectar los iones mediante atracción electrostática en un electrodo de metal a un potencial eléctrico apropiado. Debido a que ningún láser produce fotones de energía suficiente para ionizar directamente los átomos de uranio, solamente aquellos átomos excitados selectivamente por el láser de vapor de cobre por el primer pulso, son ionizados por un segundo pulso.

¿Por qué los diferentes isótopos tienen niveles de energía ligeramente diferentes? El potencial de Coulomb, $-1/r$, que atrae el electrón al núcleo es válido fuera de los núcleos, pero el potencial no es válido dentro del núcleo, que tiene un diámetro en torno a 1.6×10^{-14} m o 3×10^{-4} a_0. La distancia a la que el potencial de Coulomb deja de ser válido, depende del diámetro nuclear y, por tanto, del número de neutrones en el núcleo. Este efecto es despreciable para los estados con $l > 0$, debido a que el potencial efectivo discutido en la Sección 20.2 mantiene a los electrones lejos del núcleo. Sólo los estados *s*, para los que la función de onda tiene su máxima amplitud en el centro del núcleo, exhibe un desdoblamiento de los niveles de energía. La magnitud del desdoblamiento depende del diámetro nuclear. El desdoblamiento para los isótopos del uranio es sólo en torno a 2×10^{-3} por ciento de la energía de ionización. Sin embargo, la muy pequeña anchura de banda alcanzable en los láseres, permite la excitación selectiva a un único nivel, incluso en los casos en los que el espaciado de los niveles de energía sea muy pequeño.

22.6 Espectroscopías de electrón Auger y fotoelectrónica de rayos X

La mayor parte de las espectroscopías atómicas que hemos discutido se han ilustrado con ejemplos en fase gas. Otra aplicación útil de los métodos espectroscópicos es el análisis de la composición elemental de superficies. Esta capacidad es importante en campos tales como la corrosión y la catálisis heterogénea en la que tiene lugar una reacción química en la interfase entre una fáse sólida y una fase gaseosa o líquida. Muestrear la superficie de forma relevante al proceso, requiere que el método sea sensible sólo a unas pocas de las primeras capas atómicas del sólido. Las dos espectroscopías que se describen en esta sección, satisfacen este requerimiento por razones que se discutirán a continuación. Son también aplicables en otros entornos tales como la fase gas.

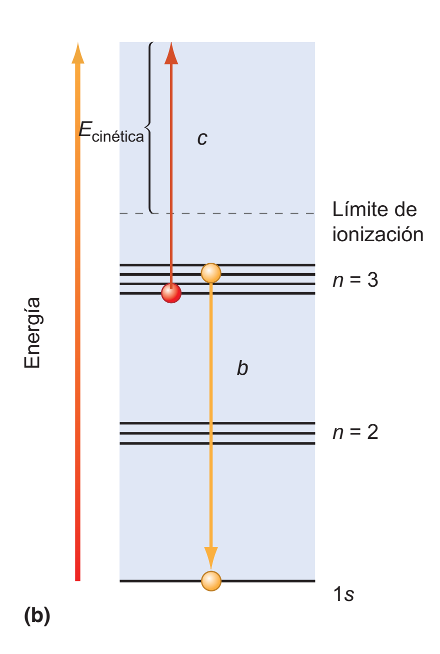


FIGURA 22.11
Se ilustra esquemáticamente el principio de la espectroscopía de electrón Auger. (a) Se forma un hueco al nivel del core por la transferencia de energía de un fotón o electrón incidente (b). El hueco del core se llena mediante la relajación desde un nivel elevado y se emite un tercer electrón para conservar la energía. La energía del electrón emitido se puede medir y es característico del elemento particular. La conservación de la energía dicta que la longitud de la flecha a, es la misma que la suma de las flechas b y c.

Ambas espectroscopías implican la eyección de un electrón a partir de átomos individuales de un sólido y la medida de la energía electrónica. Para evitar pérdidas de energía debido a las colisiones de los electrones eyectados con las moléculas en fase gas, se examina la muestra sólida en una cámara de vacío. Si el electrón tiene suficiente energía para escapar del sólido al vacío, tendrá una energía característica relacionada de forma simple con el nivel de energía del que parte. Para escapar al vacío, debe viajar desde su punto de origen a la superficie del sólido. Este proceso es análogo al de un átomo en fase gas viajando a través del gas. El átomo viajará a cierta distancia (que depende de la presión del gas) antes de colisionar con otro átomo. En la colisión, intercambia energía y momento con su pareja de colisión y, por tanto, pierde memoria de su momento y energía previas. De forma similar, un electrón generado en el sólido que viaja hacia la superficie sufre colisiones con los otros electrones y pierde la memoria de los niveles de energía en los que se originó si su camnio es demasiado largo. Solamente aquellos átomos con un **recorrido libre medio inelástico** de la superficie eyectarán electrones en la fase gas, cuya energía se puede asignar a los niveles de energía atómicos. Los electrones emitidos desde otros átomos, simplemente contribuyen a la señal de fondo. El recorrido libre medio de los electrones depende de la energía de los electrones, pero es relativamente independiente del material. Tiene su valor mínimo en torno a 2 capas atómicas cerca de 40 eV y aumenta lentamente a cerca de 10 capas atómicas a 1000 eV. Los electrones en este rango de energía que han sido eyectados de los átomos pueden proporcionar información que es altamenmte sensible a la superficie.

PROBLEMA EJEMPLO 22.5

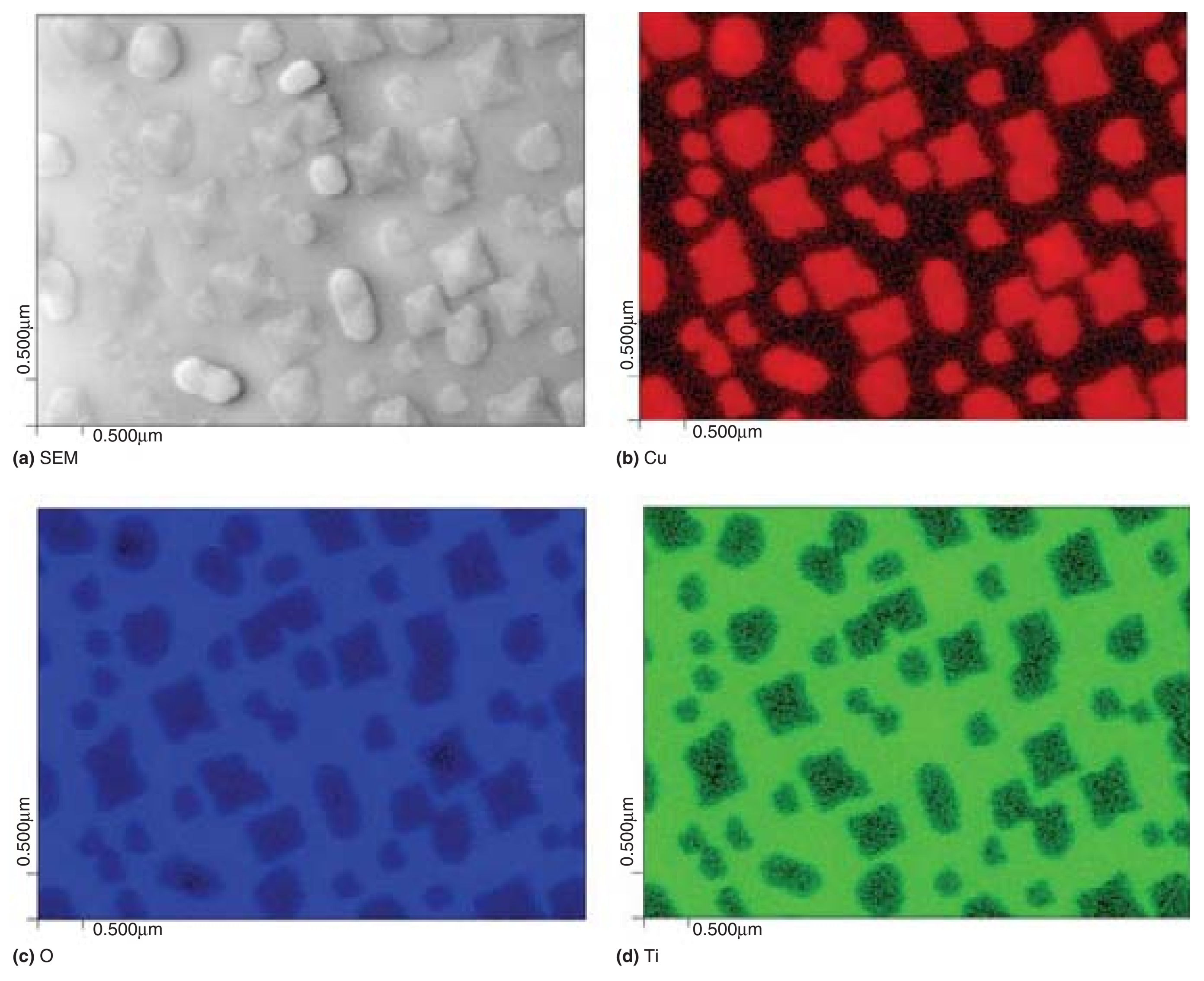
Al incidir los rayos X de una fuente de laboratorio, los átomos de titanio cerca de la superficie de la masa de TiO_2 emiten electrones al vacío, con una energía de 790 eV. El recorrido libre medio finito de estos electrones da lugar a una atenuación de la señal de los átomos de Ti de debajo de la superficie, de acuerdo con $[I(d)]/[I(0)] = e^{-d/\lambda}$. En esta ecuación, d es la distancia a la supercicie y λ es el recorrido libre medio. Si λ es 2.0 nm, ¿cuál es la sensibilidad de los átomos de Ti 10.0 nm por debajo de la superficie, relativa a los de la superficie?

Solución

Sustituyendo en la Ecuación $[I(d)]/[I(0)] = e^{-d/\lambda}$, obtenemos $\frac{I(100)}{I(0)} = e^{-10.0/2.0} = 6.7 \times 10^{-3}$. Este resultado ilustra la sensibilidad superficial de esta técnica.

La **espectroscopía de electrón Auger** (AES) se ilustra esquemáticamente en la Figura 22.11. Un electrón (o fotón) arranca un electrón de un nivel bajo de un átomo. Este hueco se llena rápidamente por una transición desde un estado más alto. Este evento sólo, sin embargo, no conserva la energía. La conservación de la energía se completa por la deyección simultánea de un segundo electrón en la fase gas. Lo que se mide es la energía cinética de este segundo electrón. Pese a que están involucrados tres niveles de energía diferentes en esta espectroscopía, son muy fáciles de distinguir las firmas de los diferentes átomos. La principal ventaja de usar electrones en lugar de fotones para crear el hueco inicial es que se gana resolución espacial. Los haces de electrones se pueden focalizar a una diana de tamaño del orden de 10-100 nm y, por tanto, la espectroscopía Auger con excitación de electrones se usa rutinariamente en muchas industrias para hacer mapas de la distribución elemental de las superficies de los sólidos con muy alta resolución lateral.

En la Figura 22.12 se muestran los resultados usando la espectroscopía Auger de barrido para estudiar el crecimiento de los nanopuntos de Cu_2O sobre la superficie de un cristal de $SrTiO_3$. La microscopía electrónica de barrido de imagen (SEM-scanning electron spectroscopy) muestra la estructura de la superficie, pero no da información de la composición elemental. Se muestran las imágenes Auger de barrido de la misma área de Cu, Ti y O y se observa que el Cu no recubre la superficie, sino que forma cristales tridimensionales. Esta conclusión se extrae de la ausencia de Cu y la presencia de Ti en las áreas entre los nanopuntos. Los nanopuntos de Cu_2O aparecen más oscuros (bajo contenido en O) que la superficie subyacente de $SrTiO_3$ en la imagen del oxígeno, debido a que el Cu_2O tiene un sólo O por cada dos cationes Cu, mientras que en la superficie tiene tres O en una unidad fórmula que contiene dos cationes. Estos resultados muestran que se pueden comprender los procesos de deposición de nanopuntos usando una espectroscopía sensible a la superficie.



(a) SEM

(b) Cu

(c) O

(d) Ti

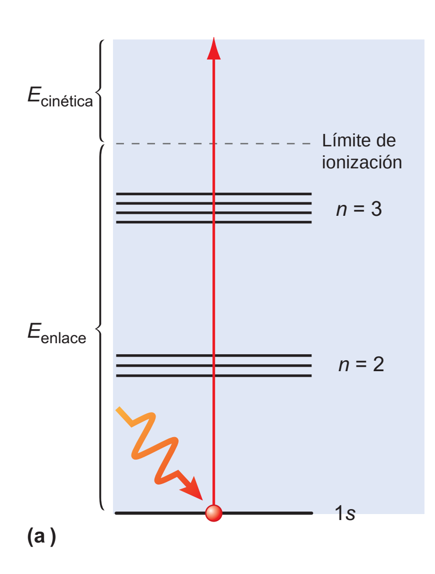
FIGURA 22.12
Se muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido y la espectroscopía Auger del cobre, oxígeno y titanio para un área de 0.5 × 0.5 µm de una superficie cristalina de $SrTiO_3$ sobre la que se han depositado nanopuntos de Cu_2O por evaporación de Cu en un plasma conteniendo oxígeno. (a) La imagen SEM muestra la estructura, pero no da información de la distribución elemental. Las áreas claras y oscuras corresponden a los respectivos valores altos y bajos de Cu (b), y O (c) y Ti (d). Un análisis de los datos muestra que las áreas claras en (b) contienen Cu y O, pero no Ti y que las áreas oscuras en (d) no contienen Ti. [Las fotos (a), (b) y (d) son cortesía de Pacific Northwest National Laboratory. Photo (c) cortesía de Liang et al./*Electrochemical Society Proceedings* Volume 2001–5.]

La **espectroscopía fotoelectrónica de rayos X** (XPS X-ray photoelectron spectroscpy) es más simple que la AES porque sólo está implicado un nivel. Un fotón de energía $h\nu$ se absorbe por un átomo y para conservar la energía se expulsa un electrón con energía cinética

$$E_{cinética} = h\nu - E_{unión} \tag{22.5}$$

Se ha omitido un pequeño término de corrección que implica a las funciones de trabajo del sólido (definido en el Capítulo 12) y se ha omitido el detector. En la Figura 22.13 se muestra una descripción esquemática del proceso que da lugar al electrón expulsado. Usualmente, no hay disponibles láseres de rayos X, de forma que no se pueden tener fuentes con anchuras de banda pequeñas. Sin embargo, usando fuentes de rayos X monocromatizadas, se observan diferentes picos para sustancias en las que el mismo átomo está presente en entornos químicos no equivalentes. Este desplazamiento químico se ilustra, también, en la Figura 22.13. Un valor positivo del desplazamiento indica una mayor energía de enlace del electrón al átomo que la que se mediría en el átomo libre. El origen del desplazamiento químico se puede comprender en un modelo simple, pese a que los cálculos más precisos requieren un tratamiento más detallado.

Consideremos los diferentes entornos de enlace de un átomo de carbono en etilltrifluoroacetato, cuya estructura se muestra en la Figura 22.13b. El átomo de carbono en el grupo CF_3 experimenta un desplazamiento electrónico neto hacia los átomos de F, mucho más electronegativos. Por tanto, los



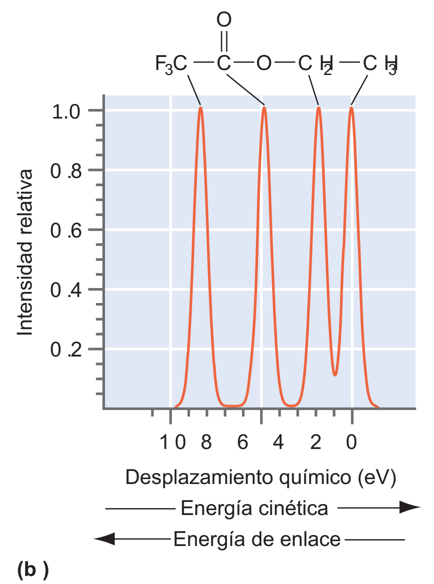


FIGURA 22.13
(a) Principio de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. (b) Se muestra un espectro que exhibe desplazamientos químicos para el nivel 1*s* del carbono de la molécula de etiltrifluoroacetato.

electrones 1*s* pierden algo del efecto de apantallamiento que tienen de los electrones 2*p* y, como resultado, el elecrtrón 1*s* del C experimenta una carga nuclear, ligeramente mayor. Esto da lugar a un aumento de la energía de enlace, o un desplazamiento químico positivo. El átomo de carbono con enlaces simple y doble con el oxígeno, experimenta un desplazamiento del electrón, aunque en grado menor. El carbono del grupo metil tiene poca transferencia electrónica y el carbono del metileno experimenta un desplazamiento del electrón mayor, debido a que está directamente ligado a un oxígeno. Pese a que estos efectos son pequeños, son fácilmente medibles. Por tanto, un espectro fotoelectrónico da información sobre el estado de oxidación así como sobre la identidad del elemento.

Un ejemplo en el que se usa la sensibilidad del XPS a la superficie, se muestra en la Figura 22.14. El crecimiento de una película de hierro sobre una superficie de óxido de magnesio cristalino se monitoriza en diferentes condiciones. El fotón de rayos X expulsa un electrón del nivel 2*p* de las especies de Fe próximas a la superficie y la señal está dominada por las especies situadas a ~1 nm de la superficie. El momento angular de espín **s** del electrón que queda en el nivel 2*p* del Fe se acopla con su momento angular orbital **l** para formar el vector momento angular total **j** con dos posibles valores para el número cuántico, $j = 1/2$ y 3/2. Estos dos estados son de diferente energía y, por tanto, se observan dos picos en el espectro. La razón de la señal de fotoemisión medida a partir de estos estados viene dada por la razón de sus degeneraciones, o

$$\frac{I(2p_{3/2})}{I(2p_{1/2})} = \frac{2\times\left(\frac{3}{2}\right)+1}{2\times\left(\frac{1}{2}\right)+1} = 2$$

La energía de enlace correspondiente a los picos del Fe muestran, claramente, que la deposición en el vacío da lugar a especies de Fe metálicas o de valencia cero. Las diferentes fases cristalinas del óxido de hierro, formadas por exposición de la película al oxígeno gas, mientras se deposita el hierro, tienen diferentes ratios para Fe(II) y Fe(III).

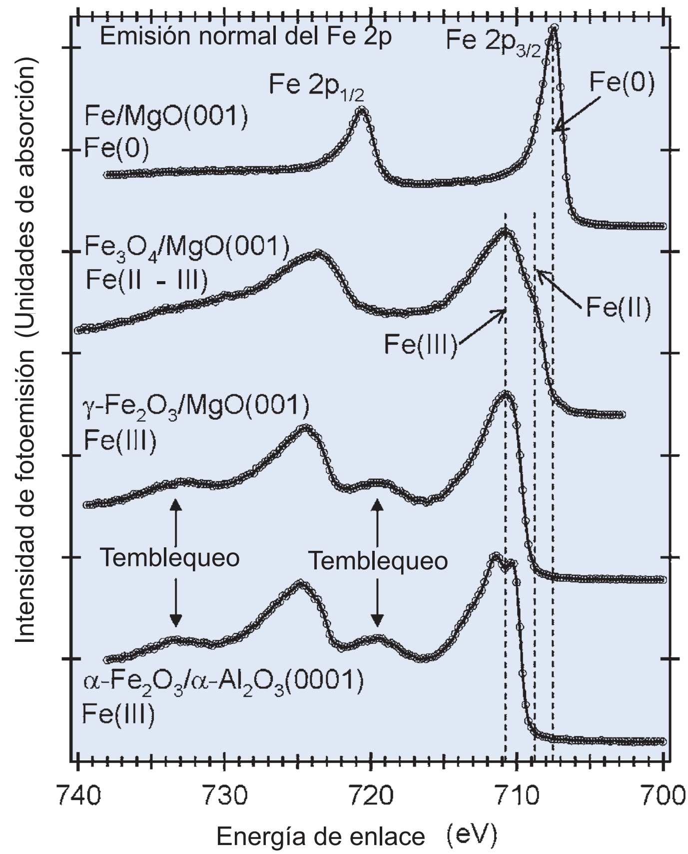


FIGURA 22.14
Se muestra el espectro XP S para la deposición de películas de Fe sobre una superficie cristalina de MgO. Nótese el desdoblamiento de los picos que provienen del nivel de core 2*p*, como consecuencia de la interacción espín–órbita. La ondulación se origina cuando los electrones de valencia se promocionan a niveles más altos en el evento de la fotoemisión. Esta promoción reduce la energía cinética del electrón que se expulsa. [Gráfico cortesía de Scott A. Chambers/Pacific Northwest National Laboratory.]

22.7 Química selectiva de estados excitados: $O(^3P)$ y $O(^1D)$

La interacción de la luz solar con las moléculas de la atmósfera da lugar a una serie interconectada de reacciones químicas que, en parte, determina la composición de la atmósfera de la Tierra. El oxígeno es la especie más implicada en estas reacciones. La radiación solar del rango ultravioleta gobierna la concentración de O·, O_2 y O_3 de acuerdo con

$$\begin{aligned} O_2 + h\nu &\rightarrow O\cdot + O\cdot \\ O\cdot + O_2 + M &\rightarrow O_3 \\ O_3 + h\nu &\rightarrow O\cdot + O_2 \\ O\cdot + O_3 &\rightarrow 2O_2 \end{aligned} \tag{22.6}$$

donde M es otra molécula de la atmósfera que toma la energía liberada en la formación del O_3. Para longitudes de onda menores de 315 nm, la disociación del oxígeno molecular ocurra del siguiente modo

$$O_2 + h\nu \rightarrow O\cdot\,(^3P) + O\cdot\,(^1D) \tag{22.7}$$

y para longitudes de onda mayores, tiene lugar la disociación en dos átomos de oxígeno en el estado fundamental ^3P. En esta reacción, el $\cdot O(^1D)$ tiene un exceso de energía de 190 kJ mol^{-1}, relativa al $\cdot O(^3P)$. Esta energía se puede usar para superar la barrera de la reacción. Por ejemplo, la reacción

$$\cdot O(^3P) + H_2O \rightarrow \cdot OH + \cdot OH \tag{22.8}$$

es endotérmica con 70 kJ mol^{-1}, mientras que la reacción

$$\cdot O(^1D) + H_2O \rightarrow \cdot OH + \cdot OH \tag{22.9}$$

es exotérmica con 120 kJ mol^{-1}. Debido a que una transición radiativa de $\cdot O(^1D)$ a $\cdot O(^3P)$ está prohibida por la regla de selección $\Delta S = 0$, los átomos de $O(^1D)$ tienen larga vida y su concentración disminuye, predominantemente por reacciones con otras especies.

Los átomos $\cdot O(^1D)$ son los principales responsables de generar radicales hidroxilo y metoxilo reactivos, mediante las reacciones

$$\begin{aligned} \cdot O(^1D) + H_2O &\rightarrow \cdot OH + \cdot OH \\ \cdot O(^1D) + CH_4 &\rightarrow \cdot OH + \cdot CH_3 \end{aligned} \tag{22.10}$$

Como antes, la reactividad del $\cdot O(^1D)$ es mucho más elevada que la del $\cdot O(^3P)$ debido a que se puede usar el exceso de energía electrónica para superar la barrera de activación de la reacción. El $\cdot O(^1D)$ también está implicado en la generación del intermedio reactivo NO a partir de N_2O y ·Cl de los clorofluorocarbonos.

Vocabulario

aproximación dipolar
desplazamiento Doppler
desplazamiento químico
efecto Doppler
diagrama de Grotrian
emisión espontánea
emisión estimulada
ensanchamiento Doppler
espectroscopía de absorción atómica
espectroscopía de emisión atómica
espectroscopía electrónica Auger
espectroscopía fotoelectrónica rayos X
fuente de fotones coherente
fuente de fotones incoherente
inversión de población
láser
modos del resonador
regla de selección
recorrido libre medio inelástico
resonador óptico
transición de bombeo
transición láser

Cuestiones sobre conceptos

C22.1 Escriba una ecuación dando la relación entre la constante de Rydberg para H y para Li^{-1}.

C22.2 ¿Por qué la espectroscopía de absorción atómica es más sensible para muchas aplicaciones que la espectroscopía de emisión atómica?

C22.3 ¿Por qué el efecto Doppler causa un desplazamiento de la longitud de onda de una estrella, pero un ensanchamiento en una transición en un gas?

C22.4 ¿Cómo puede ser menor la anchura de un láser que la determinada por el ensanchamiento Doppler?

C22.5 ¿Por qué se necesita poner una muestra en una cámara de vacío para estudiarla con XPS o AES?

C22.6 ¿Por qué XPS es una técnica sensible a la superficie?

C22.7 ¿Cuál es el origen del desplazamiento químico en XPS?

C22.8 Explique la dirección de los desplazamientos químicos para Fe(0), Fe(II) y Fe(III) en la Figura 22.14.

C22.9 ¿Por qué un átomo excitado electrónicamente es más reactivo que el mismo átomo en el estado fundamental?

C22.10 ¿Por qué se usan dos fotones de energía media en lugar de un fotón de alta energía en la separaciónd de isótopos con láser?

Problemas

P22.1 Calcule las longitudes de onda de las tres primeras líneas de las series de Lyman, Balmer y Paschen y las series límite (longitud de onda más corta) para cada serie.

P22.2 Como se discutió en el Capítulo 20, en una solución más exacta de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno, el sistema de coordenadas se sitúa en el centro de masas del átomo, en lugar de en el núcleo. En tal caso, los niveles de energía para un átomo monoelectrónico o ión de carga nuclear Z viene dado por

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2 n^2}$$

donde μ es la masa reducida del átomo. Las masas de un electrón, un protón y un núcleo de tritio (^3H o T) vienen dadas por 9.1094×10^{-31} kg, 1.6726×10^{-27} kg y 5.0074×10^{-27} kg, respectivamente. Calcule la frecuencia de la transición $n = 1 \rightarrow n = 4$ en H y T con cinco cifras significativas. ¿Cuál de las transiciones, 1s $\rightarrow$ 4s, 1s $\rightarrow$ 4p o 1s $\rightarrow$ 4d, corresponderían a las frecuencias?

P22.3 La serie de Lyman del átomo de hidrógeno corresponde a transiciones que se originan desde el nivel $n = 1$ en absorción o que terminan en el nivel $n = 1$ en emisión. Calcule la energía, frecuencia (en segundos inversos o centímetros inversos) y la longitud de onda de las transiciones energéticamente menor y mayor de esta serie.

P22.4 El espectro del átomo de hidrógeno refleja el desdoblamiento de los términos $1s^2S$ y $2p^2P$ en niveles. La diferencia de energía entre los niveles de cada término es mucho más pequeña que la diferencia de energía entre términos. Dada esta información, ¿cuántas líneas espectrales se observarán en la transición $1s^2S \rightarrow 2p^2P$? ¿Las frecuencias de estas transiciones son muy similares o muy diferentes?

P22.5 El diagrama de Grotrian de la Figura 22.1 muestra varias transiciones electrónicas permitidas del He. ¿Cuál de las siguientes transiciones muestra picos espectrales múltiples debidos al desdoblamiento de términos en niveles? ¿Cuántos picos se observan en cada caso? ¿Están prohibidas por las reglas de selección muchas de las siguientes transiciones entre niveles de energía ?

a. $1s^2\ {}^1S \rightarrow 1s2p\ {}^1P$

b. $1s2p\ {}^1P \rightarrow 1s3s\ {}^1S$

c. $1s2s\ {}^3S \rightarrow 1s2p\ {}^3P$

d. $1s2p\ {}^3P \rightarrow 1s3d\ {}^3D$

P22.6 Use las frecuencias de transición mostradas en el Problema Ejemplo 22.2 para calcular la energía (en julios y electrón voltios) de los seis niveles relativos al nivel $3s$ $^2S_{1/2}$. Obtenga las respuestas con el número correcto de cifras significativas.

P22.7 El espectro de absorción del átomo de hidrógeno muestra las líneas a 5334, 7804, 9145, 9953 y 10,478 cm^{-1}. No hay líneas de baja frecuencia en el espectro. Use los métodos gráficos discutidos en el Problema Ejemplo 22.1 para determinar $n_{inicial}$ y la energía de ionización del átomo de hidrógeno en este estado. Suponga los valores de $n_{inicial}$ de 1, 2 y3.

P22.8 Calcule el momento dipolar de transición, $\mu_z^{mn} = \int \psi_m^*(\tau)\ \mu_z\ \psi_n(\tau)\ d\tau$ donde $\mu_z = -er\cos\theta$ para una transición desde el nivel $1s$ al nivel $2s$ de H. Demuestre que esta transición está prohibida. La integración es para r, θ y ϕ.

P22.9 Calcule el momento dipolar de transición, $\mu_z^{mn} = \int \psi_m^*(\tau)\ \mu_z\ \psi_n(\tau)\ d\tau$ donde $\mu_z = -er\cos\theta$ para una transición desde el nivel $1s$ al nivel $2p_z$ de H. Demuestre que esta transición está permitida. La integración es para r, θ y ϕ. Use

$$\psi_{210}(r,\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{32\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\frac{r}{a_0}e^{-r/2a_0}\cos\theta$$

para la función de onda $2p_z$.

P22.10 En el espectro de absorción del Na, se observan las siguientes transiciones:

$4p\ {}^2P \rightarrow 3s\ {}^2S$ λ= 330.26 nm

$3p\ ^2P \rightarrow 3s\ ^2S$ λ= 589.593 nm, 588.996 nm

$5s\ ^2S \rightarrow 3p\ ^2P$ λ= 616.073 nm, 615.421 nm

Calcule las energías de los estados $4p\ ^2P$ y $5s\ ^2S$ con respecto al estado fundamental $3s\ ^2S$.

P22.11 Considere la transición $1s\, np\ ^3P \rightarrow 1s\, nd\ ^3D$ de He. Dibuje un diagrama de los niveles de energía, teniendo en cuenta el acoplamiento espín-órbita que desdobla los términos en niveles. ¿En cuántos niveles se desdobla cada término? La regla de selección para las transiciones en este caso es $\Delta J = 0, \pm 1$. ¿Cuántas transiciones se observarán en un espectro de absorción? Muestre las transiciones permitidas en el diagrama de energía.

P22.12 Los experimentos de emisión atómica de una mezcla muestran una línea de calcio a 422.673 nm correspondiente a una transición $^1P_1 \rightarrow {}^1S_0$ y un doblete debido a las transiciones del potasio $^2P_{3/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$ y $^2P_{1/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$ a 764.494 y 769.901 nm, respectivamente.

a. Calcule la razón $g_{superior}/g_{inferior}$ para cada una de estas transiciones.

b. Calcule $n_{superior}/n_{inferior}$ para una temperatura de 1600°C para cada transición.

P22.13 La línea principal en el espectro de emisión del potasio es violeta. En un examen detallado, la línea se ve que es un doblete con longitudes de onda de 393.366 y 396.847 nm. Explique la fuente de este doblete.

P22.14 La transición $Al[Ne](3s)^2(3p)^1 \rightarrow Al[Ne](3s)^2(4s)^1$ tiene dos líneas dadas por $\tilde{\nu} = 25354.8\ cm^{-1}$ y $\tilde{\nu} = 25242.7\ cm^{-1}$. La transición $Al[Ne](3s)^2(3p)^1 \rightarrow Al[Ne](3s)^2(3d)^1$ tiene tres líneas dadas por $\tilde{\nu} = 32444.8\ cm^{-1}$, $\tilde{\nu} = 32334.0\ cm^{-1}$ y $\tilde{\nu} = 32332.7\ cm^{-1}$. Esquematice en un diagrama de los niveles de energía de los estados implicados y explique la fuente de todas las líneas. [Pista: Los niveles de energía más bajos son los niveles P y los niveles más altos son los niveles D. El espaciado de energía entre los niveles D es mayor que entre los niveles P.]

P22.15 El ensanchamiento Doppler en un gas, se puede expresar como $\Delta\nu = 2\nu_0/c\sqrt{2RT \ln 2/M}$, donde M es la masa molar. Para la transición del sodio $3p\ ^2P_{3/2} \rightarrow 3s\ ^2P_{1/2}$, $\nu_0 = 5.0933 \times 10^{14}\ s^{-1}$. Calcule $\Delta\nu$ y $\Delta\nu/\nu_0$ a 500 K.

P22.16 El recorrido libre medio inelástico en un sólido, λ, gobierna la sensibilidad superficial de técnicas tales como AES y XPS. Los electrones generados por debajo de la superficie deben realizar sus recorrido a la superficie sin pérdida de energía, en orden a dar información elemental y del desplazamiento químico. Una expresión empírica de los elementos que dan λ en función de la energia cinética del electrón generado en AES o XPS es $\lambda = 538E^{-2} + 0.41(lE)^{0.5}$. Las unidades de λ son monocapas, E es la energía cinética del electrón y l es el espesor de la monocapa en nanometros. Sobre la base de esta ecuación, ¿qué energía cinética maximiza la sensibilidad de la superficie para un espesor de monocapa de 0.3 nm? Será útil para obtener la respuestas un programa para resolver ecuaciones .

P22.17 La longitud del recorrido efectivo que un electrón completa antes de ser deyectado al vacío está relacionada con la profundidad por debajo de la superficie a la que es generado y el ángulo de salida, por $d = \lambda \cos \upsilon$, donde λ es el recorrido libre medio inelástico y θ es el ángulo entre la normal a la superficie y la dirección de salida.

a. Justifique esta ecuación basada en un esquema del recorrido que un electrón completa antes de salir al vacío.

b. La señal XPS de una capa fina de una superficie sólida viene dada por $I = I_0(1 - e^{-d/\lambda \cos \upsilon})$, donde I_0 es la señal que se obtendría de una capa infinitamente gruesa y d y λ se definieron en el Problema P22.16. Calcule la razón I/I_0 a $\theta = 0$ para $\lambda = 2d$. Calcule el ángulo de salida requerido para aumentar I/I_0 a 0.50.

Simulaciones, animaciones y problemas basados en laWeb

W22.1 Se simulan los procesos individuales de absorción, emisión espontánea y emisión estimulada en un sistema de dos niveles. El nivel de bombeo necesario para sostener el láser se determina experimentalmente comparando la población de los niveles superior e inferior de la transición láser.

CAPÌTULO 23

Enlace químico en H_2^+ y H_2

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

El enlace químico está en el corazón de la Química. En este capítulo proporcionamos un modelo cualitativo del enlace químico, usando como un ejemplo a la molécula de H_2^+. Demostramos que H_2^+ es más estable que H y H^+ ampliamente separados debido a la deslocalización del electrón en la molécula y la localización del electrón en la región entre los dos núcleos. Se usa el modelo desarrollado para el enlace químico de H_2^+ para discutir el enlace químico en la molécula monoelectrónica más simple, H_2. ■

23.1 Mecánica Cuántica y enlace químico

Como la esencia de la Química es los enlaces entre los átomos, los químicos precisan tener una sólida comprensión de la teoría del enlace químico. Aproximamos este importante y multifacético tópico en tres capítulos diferentes. En este Capítulo, exploramos el origen del enlace químico, usando como ejemplo la molécula de H_2^+. Después discutimos la molécula de dos electrones H_2 en las que el espín del electrón y la antisimetrización de la función de onda juegan un papel importante. Al discutir el H_2, introducimos las teorías del enlace valencia (EV) y de orbitales moleculares (OM). En el Capítulo 24, samos el modelo de OM para comprender el enlace químico en las moléculas diatómicas de la primera y segunda filas. En el Capítulo 25, usamos los modelos de EV y de OM para comprender y predecir la forma de las moléculas pequeñas y comparamos los modelos de enlace localizados y deslocalizados.

El objetivo del Capítulo 27 es la Química Cuántica numérica. Veremos el estado del arte mediante cálculos de problemas de interés químico. Discutiremos la Química Computacional usando métodos del tipo de los encontrados en Gamess, Gaussian, Titan, Molpro, Spartan y Q-Chem, los programas más frecuentemente usados, para efectuar cálculos de la estructura electrónica, usados por los investigadores en Química. Encontraremos útil trabajar el Capítulo 27 en paralelo con los Capítulos 23 a 25.

23.2 La molécula monoelectrónica más simple: H_2^+

Entre dos átomos se forma un enlace químico si la energía de la molécula es más baja que la energía de los átomos separados. ¿Qué hay en la distribución electrónica en torno a los núcleos que hace que esto ocurra? Como discutimos en el Capítulo 21, la introducción de un segundo electrón complica enormemente la tarea de encontrar soluciones de la ecuación de Schrödinger para los átomos.

Esto también es cierto para las moléculas. Por esta razón, inicialmente centramos nuestra atención en la molécula más simple posible, el ión molecular monoelectrónico H_2^+. La ecuación de Schrödinger se puede resolver esencialmente de forma exacta para esta molécula, usando métodos numéricos. Sin embargo, al igual que ocurre con los átomos, la ecuación de Schrödinger no se puede resolver exactamente para cualquier molécula que contenga más de un electrón. Por tanto, aproximamos H_2^+ usando un modelo aproximado. Este modelo profundiza considerablemente en el enlace químico y, más importante, se puede extender fácilmente a otras moléculas.

Comenzamos estableciendo la ecuación de Schrödinger para H_2^+. La Figura 23.1 muestra las posiciones relativas de los dos protones y el electrón de H_2^+ en un instante concreto de tiempo. El operador energía total de esta molécula tiene la forma

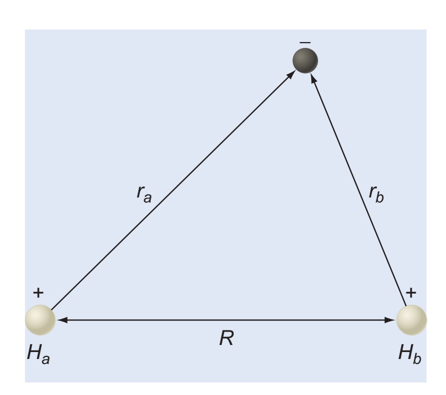


FIGURA 23.1
Se muestran los dos protones y los electrones en un instante de tiempo. Las cantidades R, r_a y r_b representan las distancias entre las partículas cargadas.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_p}\left(\nabla_a^2 + \nabla_b^2\right) - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b}\right) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{R} \tag{23.1}$$

El primer término es el operador energía cinética para cada uno de los núcleos, marcados como a y b. El segundo término es la energía cinética electrónica, el tercer término es la interacción coulombiana atractiva entre el electrón y cada uno de los núcleos y el último término es la repulsión núcleo–núcleo, designando por R la separación nuclear.

Los términos para el movimiento de los núcleos y los electrones, ambos incluídos en la Ecuación (23.1), se pueden separar usando la **aproximación de Born-Oppenheimer**. Esta aproximación se discute con más detalle en el Capítulo 26. Debido a que el electrón es más ligero que el protón en un factor de casi 2000, la carga del electrón se reagrupa rápidamente, en respuesta al movimiento más lento de los núcleos; este movimiento da lugar a un aumento de las vibraciones moleculares (es decir, cambios periódicos de R). Debido a las escalas de tiempo tan diferentes del movimiento nuclear y el electrónico, los dos movimientos se pueden desacoplar y podemos resolver la ecuación de Schrödinger para una separación nuclear fija y, entonces, calcular la energía de la molécula para esa distancia. Si se repite este procedimiento para muchos valores de la separación internuclear, podemos determinar una función de la energía, $E(R)$.

A partir de los resultados experimentales, sabemos que H_2^+ es una especie estable, de forma que una solución de la ecuación de Schrödinger debe dar, al menos, un estado ligado para H_2^+. Un átomo de H y un ión de H^+ infinitamente separados los definimos como cero de energía. Estableciendo así el cero de energía, una molécula estable tiene energía negativa. Por tanto, la molécula se describe mediante una función de la energía $E(R)$, que tiene un valor mínimo para la distancia R_e, que es la longitud de enlace de equilibrio.

A continuación vamos a discutir como construir funciones de onda aproximadas para la molécula de H_2^+. Imaginemos que unimos suavemente un átomo de H y un ión de H^1. A separación infinita, el electrón está en un orbital 1s de un núcleo o del otro. Sin embargo, conforme la distancia internuclear se aproxima a R_e, los pozos de energía potencial de las dos especies solapan, y la barrera entre ellos disminuye. Consecuentemente, el electrón se mueve atrás y adelante entre los pozos de Coulomb de los dos núcleos. Es igualmente probable que esté sobre el núcleo a o sobre el núcleo b, de forma que la función de onda molecular lo ve como una superposición de un orbital 1s de cada núcleo. Este modelo se muestra gráficamente en la Figura 23.2.

23.3 Función de onda molecular para el estado fundamental de H_2^+

¿A quién se parece la distribución electrónica del H_2^+? Para responder a esta pregunta, consideremos las energías relativas de los dos átomos de H comparadas con la molécula de H_2. Los dos átomos de H son más estables en 2624 kJ mol^{-1} que las cuatro cargas deparadas infinitamente. La molécula de H_2 es más estable en 436 kJ mol^{-1} que dos átomos de H separados infinitamente. Por tanto, el enlace químico disminuye la energía total de los dos protones y de los dos electrones, solamente en un 17%. Para los enlaces químicos en general, la **energía de enlace** es una pequeña fracción de la energía total de los electrones y los núcleos ampliamente separados. Esto sugiere que

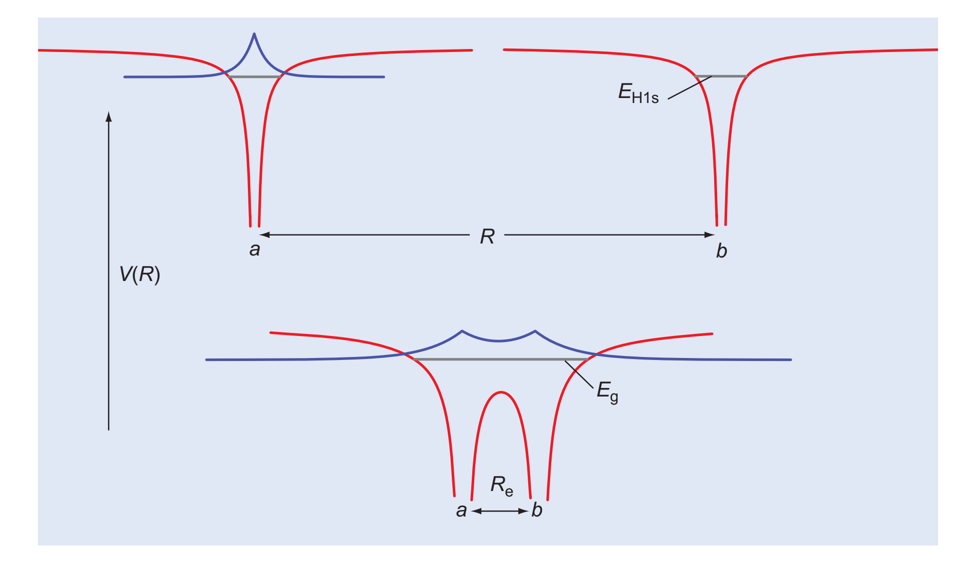


FIGURA 23.2
Se muestra la energía potencial de la molécula de H_2^+ para dos diferentes valores de R (curvas rojas). A grandes distancias, el electrón estará localizado en un orbital 1s del núcleo a o b. Sin embargo, a la longitud de enlace de equilibrio, R_e, los dos potenciales de Coulomb solapan, permitiendo que los electrones se deslocalicen en toda la molécula. La curva azul representa la amplitud de las funciones de onda atómicas (parte de arriba) y molecular (paparte de abajo) y las líneas horizontales continuas representan los valores propios correspondientes de la energía .

la distribución de carga en una molécula no es muy diferente de una superposición de la distribución de carga de los átomos individuales. También sugiere que las funciones de onda de las moléculas parecen una superposición lineal de las funciones de onda de los átomos individuales. Este es nuestro punto de partida para la siguiente discusión del enlace químico en H_2^+.

Sobre la base de este razonamiento, la siguiente ecuación en una **función de onda molecular aproximada** para H_2^+:

$$\psi = c_a \phi_{H1s_a} + c_b \phi_{H1s_b} \tag{23.2}$$

En esta ecuación, ϕ_{H1s} es un **orbital atómico** H1s (AO). Para evitar confusión entre las funciones de onda moleculares, los **orbitales moleculares** (OM), y los OA, usamos el símbolo ψ para una función de onda molecular, σ para un OM y ϕ para un OA. Para permitir que los OA del átomo libre cambien conforme se forma el enlace, insertamos un parámetro variacional, ζ, en el OA del átomo de hidrógeno:

$$\phi_{H1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{\zeta}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\zeta r/a_0}$$

Este parámetro parece una carga nuclear efectiva. Veremos en los problemas del final del capítulo, que variando ζ permitimos que cambie el tamaño del orbital. Como discutiremos más tarde en el Capítulo 27, es importante permitir que se distorsione un OA cuando se forman los enlaces, para poder modelar realisticamente el enlace químico.

Nótese que, en contraste con los OA, las funciones de onda moleculares están deslocalizadas sobre la molécula. Esta idea se expresa matemáticamente en la Ecuación (23.2) expresando el orbital molecular como combinación lineal del OA 1s del núcleo a y el OA 1s del núcleo b. ¿Cuáles son los valores de los coeficientes c_a y c_b? Recordemos que las partículas mecanocuánticas idénticas son indistinguibles. Por tanto, no es significativo poner las etiquetas a y b a los núcleos. Los observables y en particular la densidad de probabilidad, $\psi^*\psi$, no deben cambiar cuando se intercambian los dos núcleos de una molécula diatómica homonuclear. Esto requiere que

$$|c_a| = |c_b| \quad \text{o} \quad c_a = \pm c_b \tag{23.3}$$

Pese a que los signos de c_a y c_b pueden ser iguales o diferentes, la magnitud de los coeficientes es la misma.

La Ecuación (23.3) nos permite generar dos OM a partir de dos OA:

$$\begin{aligned} \psi_g &= c_g(\phi_{H1s_a} + \phi_{H1s_b}) \\ \psi_u &= c_u(\phi_{H1s_a} - \phi_{H1s_b}) \end{aligned} \tag{23.4}$$

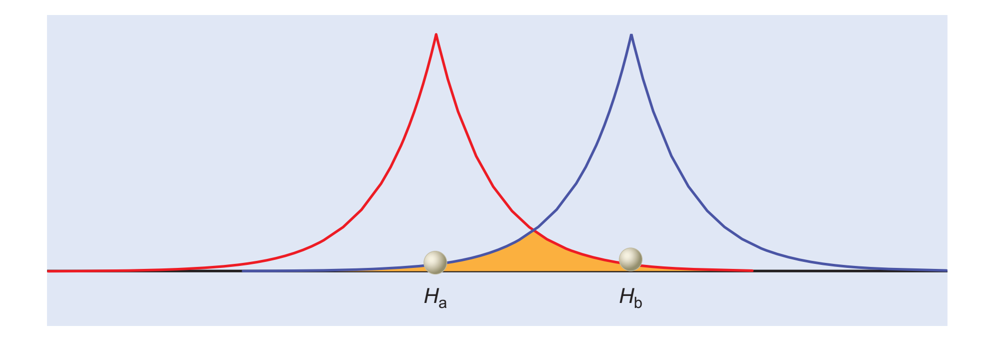


FIGURA 23.3
Se muestra la amplitud de dos orbitales atómicos H1*s* según un eje que conecta a los dos átomos. El solapamiento es apreciable sólo en las regiones en las que la amplitud de ambos OA son significativamente distintas de cero. Esta región se muestra en amarillo.

Las funciones de onda para esta molécula diatómica homonuclear se clasifican como g o u, según que cambien o no de signo con la inversión a través del centro de la molécula. Los sibíndices g y u se refieren a las palabras alemanas gerade y ungerade, para **simétrica** y **antisimetrica**. Si el origen del sistema de coordenadas se sitúa en el centro de la molécula, la inversión corresponde a $\psi(x,y,z) \to \psi(-x,-y,-z)$. Si esta operación deja inalterada la función de onda, esto es, $\psi(x,y,z) = \psi(-x,-y,-z)$, tiene **simetría *g***. Si $\psi(x,y,z) = -\psi(-x,-y,-z)$, la función de onda tiene **simetría *u***. *Véase* la Figura 24.4 para una ilustración de OM g y u. Veremos más tarde que sólo ψ_g describe una molécula estable con enlace químico para H_2^+ .

Los valores de c_g y c_u se pueden determinar normalizando ψ_u y ψ_g. Nótese que las integrales que intervienen en la normalización comprenden las tres coordenadas espaciales. La normalización requiere que

$$1 = \int c_g^*(\phi_{H1s_a}^* + \phi_{H1s_b}^*)c_g(\phi_{H1s_a} + \phi_{H1s_b})d\tau \tag{23.5}$$

$$= c_g^2\left(\int \phi_{H1s_a}^*\phi_{H1s_a}\,d\tau + \int \phi_{H1s_b}^*\phi_{H1s_b}\,d\tau + 2\int \phi_{H1s_b}^*\phi_{H1s_a}\,d\tau\right)$$

Las dos primeras integrales tienen el valor uno, debido a que los orbitales H_{1s} están normalizados. La tercera integral se llama **integral de solapamiento** y se abrevia como $S_{ab} = \int \phi_{H1s_b}^*\phi_{H1s_a}\,d\tau$. El solapamiento es un concepto nuevo que no lo encontramos en los sistemas atómicos. El significado de S_{ab} se indica graficamente en la Figura 23.3. Integrando la tercera integral de la Ecuación (23.5), obtenemos $1 = c_g^2(2 + 2S_{ab})$. El resultado para c_g es

$$c_g = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{ab}}} \tag{23.6}$$

El coeficiente c_u tiene una forma similar, como veremos en los problemas del final del capítulo.

Si los OA en la integral de la Ecuación (23.5) estuvieran centrados en el mismo núcleo, el valor de S_{ab} sería uno. Las contribuciones a S_{ab} se dan sólo cuando ambas amplitudes orbitales son significativamente distintas de cero, lo que le convierte en una función sensible a la separación internuclear. El valor de S_{ab} para los dos OA 1*s* es un número que está entre uno, cuando $R \to 0$ y cero cuando $R \to \infty$. El electrón puede concebirse como deslocalizado sobre la molécula, sólo si S_{ab} es significativamente mayor que cero.

23.4 Energía correspondiente a las funciones de onda moleculares ψ_g y ψ_u

Teniendo en cuenta que las funciones de onda moleculares de la Ecuación (23.4) son funciones propias aproximadas, en lugar de exactas, del operador energía total de la Ecuación (23.1). Para ver la bondad de la aproximación, necesitamos comparar los resultados para las funciones de onda aproximadas, ψ_g y ψ_u, con los resultados exactos. El valor esperado para la energía correspondiente a ψ_g viene dado por

$$E_g = \frac{\int \psi_g^* \hat{H} \psi_g \, d\tau}{\int \psi_g^* \psi_g \, d\tau} \tag{23.7}$$

$$= \frac{1}{2(1+S_{ab})}\left(\int \phi_{H1s_a}^* \hat{H} \phi_{H1s_a} d\tau + \int \phi_{H1s_b}^* \hat{H} \phi_{H1s_b} d\tau + \int \phi_{H1s_b}^* \hat{H} \phi_{H1s_a} d\tau + \int \phi_{H1s_a}^* \hat{H} \phi_{H1s_b} d\tau \right)$$

$$= \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}}$$

En la última línea de la ecuación, el símbolo H_{ij} es una notación abreviada de las integrales que incluyen $\hat{H}$ y los OA i y j como sigue:

$$H_{ij} = \int \phi_i^*(\tau) \hat{H} \phi_j(\tau) \, d\tau \tag{23.8}$$

La ecuación (23.7) se simplifica haciendo $H_{aa} = H_{bb}$ debido a que los dos OA son idénticos y $H_{ab} = H_{ba}$ debido a que ambos OA y el operador $\hat{H}$ son reales. Más formalmente, $H_{ab} = H_{ba}$ porque $\hat{H}$ es un operador hermítico (*véase* la discusión del Postulado 2 en el Capítulo 14).

¿Cuál es la energía que corresponde a ψ_u? En los problemas del final del capítulo, veremos que

$$E_u = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}} \tag{23.9}$$

Más adelante, obtendremos que la energía total correspondiente a ψ_g es menor que la correspondiente a ψ_u y que sólo ψ_g describe una molécula estable H_2^+. Nuestro objetivo es ver cómo disminuye esta energía. Por tanto, deberemos mirar con más detalle las integrales H_{aa} y H_{ab}.

Sustituyendo la fórmula de la energía total de la Ecuación (23.1), excepto la energía cinética nuclear que se separó al hacer la aproximación de Born-Oppenheimer, resulta la siguiente ecuación:

$$H_{aa} = \int \phi_{H1s_a}^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_a} \right) \phi_{H1s_a} d\tau + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} \int \phi_{H1s_a}^* \phi_{H1s_a} d\tau \tag{23.10}$$

$$- \int \phi_{H1s_a}^* \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_b} \right) \phi_{H1s_a} d\tau$$

Como ϕ_{H1s_a} es una función propia del operador

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_a}$$

y las funciones de onda atómicas están normalizadas, H_{aa} viene dado por

$$H_{aa} = E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} - J, \text{ donde } J = \int \phi_{H1s_a}^* \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_b} \right) \phi_{H1s_a} d\tau \tag{23.11}$$

Aquí, J se llama integral de Coulomb y representa la energía de interaccion del electrón visto como una nube de carga difusa negativa sobre el átomo *a,* con el núcleo *b* cargado positivamente. ¿Cuál es el significado físico de la energía H_{aa}? La cantidad H_{aa} representa la energía total de un átomo de hidrógeno sin perturbar, separado por una distancia R de un protón desnudo. Esta energía se denomina energíaa no enlazante y es la energía de referencia con respecto a la cual se mide la fuerza del enlace químico.

A continuación evaluamos la energía $H_{ab} = H_{ba}$. Sustituyendo como antes, obtenemos que

$$H_{ba} = \int \phi_{H1s_b}^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_a} \right) \phi_{H1s_a} d\tau + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} \int \phi_{H1s_b}^* \phi_{H1s_a} d\tau \tag{23.12}$$

$$- \int \phi_{H1s_b}^* \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_b} \right) \phi_{H1s_a} d\tau$$

Evaluando la primera integral tenemos

$$\int \phi^*_{H1s_b}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_a}\right)\phi_{H1s_a}\,d\tau = E_{1s}\int \phi^*_{H1s_b}\,\phi_{H1s_a}\,d\tau = S_{ab}E_{1s}$$

La evaluación de las otras integrales de la Ecuación 23.12 proporciona

$$H_{ab} = S_{ab}\left(E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}\right) - K \text{ donde } K = \int \phi^*_{H1s_b}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_b}\right)\phi_{H1s_a}\,d\tau$$

y K se denomina **integral de resonancia** o **integral de intercambio**. En este modelo, K juega un papel central en la disminución de la energía que da lugar a la formación de un enlace. Sin embargo, no tiene una interpretación física simple. Es una consecuencia de la interferencia entre los dos orbitales atómicos en la función de onda molecular. Ambos J y K, que tienen las unidades de energía, son positivos, debido a que todos los términos que aparecen en la integrales son positivos en todo el intervalo de integración. Esto hace que a la distancia de equilibrio $R = R_e$, tanto H_{aa} como H_{ab} son negativas.

Se calculan a continuación las diferencias ΔE_g y ΔE_u entre la energía de la molécula en los estados descritos por ψ_g y ψ_u y la energía del estado hipotéticamente no ligado. Como se muestra en el Problema Ejemplo 23.1,

$$\Delta E_g = E_g - H_{aa} = \frac{-K + S_{ab}J}{1+S_{ab}} \quad \text{y} \quad \Delta E_u = E_u - H_{aa} = \frac{K - S_{ab}J}{1-S_{ab}} \tag{23.13}$$

PROBLEMA EJEMPLO 23.1

Usando las Ecuaciones (23.11) y (23.12), demuestre que el cambio de energía resultante de la formación del enlace, $\Delta E_g = E_g - H_{aa}$ y $\Delta E_u = E_u - H_{aa}$, se puede expresar en términos de J, K y S_{ab} como

$$\Delta E_g = E_g - H_{aa} = \frac{-K + S_{ab}J}{1+S_{ab}} \quad \text{y} \quad \Delta E_u = E_u - H_{aa} = \frac{K - S_{ab}J}{1-S_{ab}}$$

Solución

Partiendo de

$$E_g = \frac{H_{aa}+H_{ab}}{1+S_{ab}}$$

tenemos

$$E_g = \frac{H_{aa}+H_{ab}}{1+S_{ab}} = H_{aa} + \frac{H_{aa}+H_{ab}-(1+S_{ab})H_{aa}}{1+S_{ab}} = H_{aa} + \frac{H_{ab}-S_{ab}H_{aa}}{1+S_{ab}}$$

$$\Delta E_g = E_g - H_{aa} = \frac{H_{ab}-S_{ab}H_{aa}}{1+S_{ab}}$$

$$\Delta E_g = \frac{S_{ab}\left(E_{1s}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}\right) - K - S_{ab}\left(E_{1s}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} - J\right)}{1+S_{ab}} = \frac{-K+S_{ab}J}{1+S_{ab}}$$

$$E_u = \frac{H_{aa}-H_{ab}}{1-S_{ab}} = H_{aa} + \frac{H_{aa}-H_{ab}-(1-S_{ab})H_{aa}}{1-S_{ab}} = H_{aa} + \frac{-H_{ab}+S_{ab}H_{aa}}{1+S_{ab}}$$

$$\Delta E_u = \frac{-S_{ab}\left(E_{1s}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}\right) + K + S_{ab}\left(E_{1s}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} - J\right)}{1-S_{ab}} = \frac{K-S_{ab}J}{1-S_{ab}}$$

Mirando los numeradores de las expresiones mostradas en el Problema Ejemplo 23.1, vemos que la diferencia de energía ΔE tiene signo opuesto para ψ_g y ψ_u. Un cálculo cuantitativo en $R = R_e$ muestra que $\Delta E_g < 0$ y $\Delta E_u > 0$, donde el cero de energía corresponde a H y H^+ ampliamente separados. *Por tanto, concluimos que sólo una molécula de* H_2^+ *descrita por* ψ_g *es una molécula estable*. Para una molécula descrita por ψ_u, la energía es mayor que para un estado no enlazante y la molécula es inestable con respecto a la disociación. Como $1 > S_{ab} > 0$, los denominadores de la Ecuación (23.13) difieren y $|\Delta E_u| > |\Delta E_g|$; esto significa que el estado u aumenta la energía relativa del estado no enlazante más que lo que disminuye en el estado g.

El texto precedente esquematiza como podría hacerse un cálculo de H_{aa}, H_{ab} y S_{ab}. ¿Cómo se completa un cálculo así? La ecuación de Schrödinger se resuelve numéricamente para la molécula de H_2^+ para una serie de valores fijos de R, dando la función $E(R,\zeta)$. En un cálculo variacional la energía se minimiza con respecto a ζ para cada uno de los valores de R. La distancia de equilibrio es de particular interés y ζ tiene el valor de 1.24 para ψ_g y 0.90 para ψ_u ,en $R_e = 2.00\ a_0$, para el que ψ_g tiene su energía mínima. El resultado $\zeta > 1$ para ψ_g, muestra que el OA H1s óptimo para usar en la construcción de ψ_g se contrae en relación al átomo de H. Esto significa que el electrón de H_2^+ en el estado ψ_g se ve empujado a aproximarse a cada uno de los núcleos que estarían en el átomo de hidrógeno libre. Lo contrario es cierto para el estado ψ_u. Como se espera de la Figura 23.3, S_{ab} depende de R y tiene el valor de 0.46 en R_e.

Las curvas $E(R)$ que resultan de una minimización de la energía con respecto a ζ se muestran esquemáticamente en la Figura 23.4. La conclusión más importante que podemos sacar de esta figura es que el estado ψ_g describe una molécula H_2^+ estable, debido a que la energía tiene un mínimo bien definido en $R = R_e$. También concluímos quet ψ_u no describe un estado ligado de H y H^1 porque $E_u(R) > 0$ para todo R.

La distancia correspondiente al mínimo de energía de $E_g(R)$ define la longitud de equilibrio, R_e. La energía de enlace calculada D_e en este modelo simple es 2.36 eV, que está razonablemente próximo al valor exacto de 2.70 eV. Los valores exacto y calculado de R_e son ambos 2.00 a_0. El hecho de que los valores calculados de D_e y R_e sean muy próximos a los valores exactos valida la suposición de que la función de onda molecular exacta es muy similar a ψ_g. Las funciones de onda ψ_g y ψ_u se denominan **orbitales enlazante** y **antienlazante**, respectivamente, para resaltar su relación con el enlace químico.

¿Qué hemos aprendido sobre el origen del enlace químico? Es tentador atribuir el enlace a H_{ab} o K y, en el formlaismo que hemos usado, esto es correcto. Sin embargo, hay otros métodos disponibles para resolver la ecuación de Schrödinger para la molécula de H_2^+ que no dan lugar a la integral H_{ab}. Veremos, por tanto, una explicación del enlace químico que es independiente del formalismo usado. Por esta razón, miraremos el origen del enlace químico en las diferencias entre ψ_g y ψ_u.

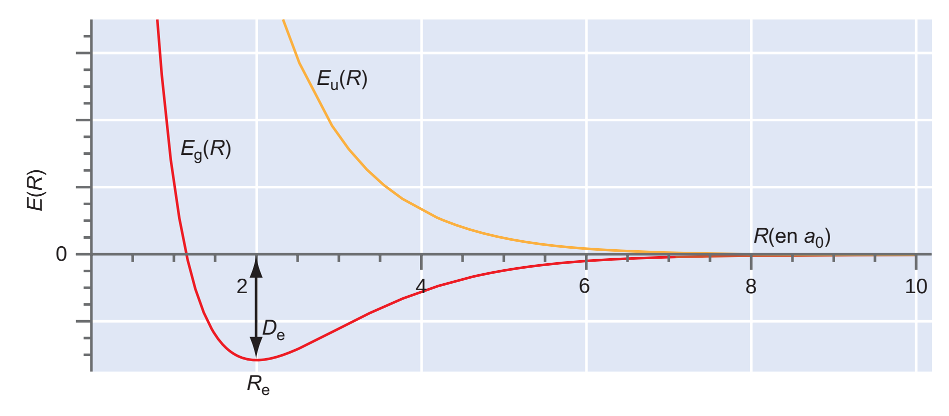


FIGURA 23.4
Se muestran las funciones de energía esquemáticas $E(R)$ para los estados g y u en la solución aproximada discutida. El cero de energía corresponde a las especies H y H^{+1}, ampliamente separadas.

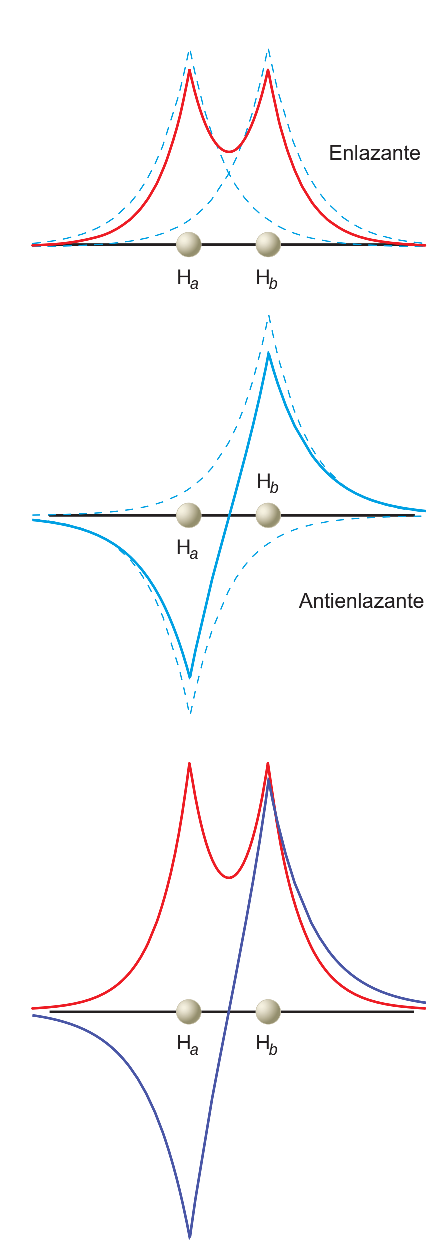


FIGURA 23.5
Se muestran en las dos partes de arriba las funciones de onda moleculares ψ_g y ψ_u (líneas contínuas), evaluadas según el eje internuclear. Los orbitales sin modificar (ζ = 1) se indican con líneas de trazos H1*s* a partir de los cuales se generaron. El panel de abajo muestra una comparación directa de ψ_g y ψ_u.

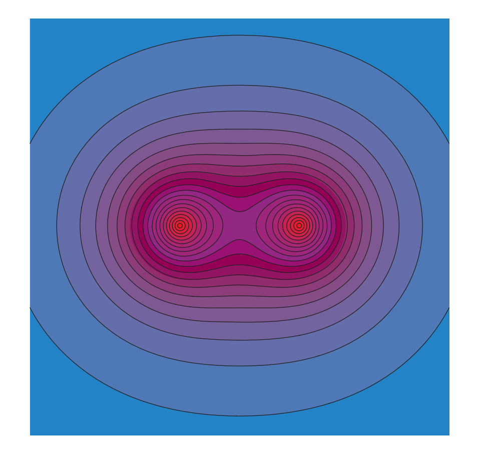
23.5 Una mirada en detalle a las funciones de onda moleculares ψ_g y ψ_u

En la Figura 23.5 se muestran los valores de ψ_g y ψ_u según el eje molecular junto con los orbitales atómicos de los que provienen. Nótese que las dos funciones de onda son muy diferentes. Los orbitales enlazantes no tienen nodos y la amplitud de ψ_g es muy elevada entre los núcleos. La función de onda antienlazante tiene un nodo que está localizado en la mitad de la distancia entre los núcleos y ψ_u tiene sus amplitudes máxima positiva y negativa en los núcleos. Nótese que el incremento del número de nodos en la función de onda, con la energía es similar a los otros sistemas mecanocuánticos que se han estudiado hasta aquí. Ambas funciones de onda están correctamente normalizadas en tres dimensiones. La Figura 23.6 muestra la gráfica de ψ_g y ψ_u evaluada en el plano $z = 0$. Si comparamos las Figuras 23.5 y 23.6 podemos ver que el nodo entre los átomos de H en ψ_u corresponde al plano nodal.

La densidad de probabilidad de encontrar un electrón en varios puntos a lo largo del eje molecular viene dado por el cuadrado de la función de onda que se muestra en la Figura 23.7. Para los orbitales antienlazante y enlazante, se compara la densidad de probabilidad de encontrar el electrón en H_2^+ con la densidad de probabilidad de encontrar en un caso hipotéticamente no enlazante. Para el caso no enlazante, es igualmente probable de encontrar el electrón en cada uno de los núcleos en los OA H1*s* y $\zeta = 1$. Extraemos dos importantes conclusiones de esta figura. En primer lugar, para las dos ψ_g y ψ_u, el volumen en el que los electrones se puede encontrar es grande, comparado con el volumen accesible a los electrones en el átomo de hidrógeno. Esto nos dice que el electrón está deslocalizado sobre la molécula total en ambos orbitales, antienlazante y enlazante. En segundo lugar, podemos ver que la probabilidad de encontrar el electrón en la región entre los núcleos es muy diferente para ψ_g y ψ_u. Para el orbital antienlazante, la probabilidad es cero a mitad de camino entre los dos núcleos, pero para el orbital enlazante es muy alta. Esta diferencia es la que hace que el estado *g* sea un estado enlazante y que el estado *u* sea un estado antienlazante.

En la Figura 23.8 se pùede ver la pronunciada diferencia entre ψ_g^2 y ψ_u^2. La *diferencia* entre la densidad de probabilidad de esos orbitales y el hipotético estado no enlazante se muestra en esta figura. Esta diferencia nos dice como cambia la densidad electrónica si en la geometría de equilibrio conectamos súbitamente la interacción. Vemos que para un estado antienlazante, la densidad electrónica se movería de la región entre los dos núcleos a otras regiones fuera de la molécula. Para el estado enlazante, la densidad electrónica se movería a la región entre los núcleos y próxima a cada núcleo. El origen del aumento de la densidad entre los núcleos para el orbital enlazante es el término de interferencia $2\psi_{H1s_a}\psi_{H1s_b}$ en $(\psi_{H1s_a} + \psi_{H1s_b})^2$. El origen del aumento de la densidad cerca de cada núcleo es el incremento de ζ desde 1.00 a 1.24 yendo del átomo libre a la molécula H_2^+.

Viendo la Figura 23.8, notamos que ψ_g, la densidad de probabilidad aumenta con relación al caso no enlazante en la región entre los núcleos y disminuye en la misma cantidad fuera de esta región. Lo contrario es cierto para ψ_u. Esto es cierto porque la densidad de probabilidad



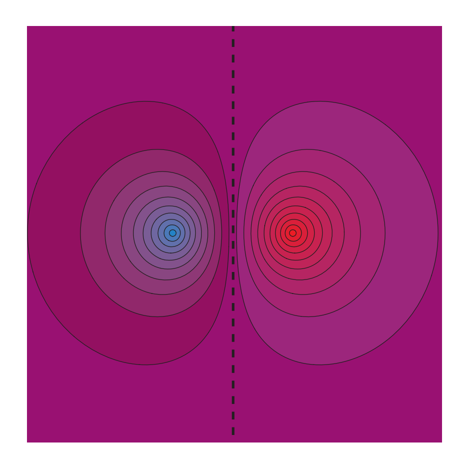


FIGURA 23.6
Gráficas de contorno de ψ_g (izquierda) y ψ_u (derecha). En cada una de las gráficas la amplitud mínima se muestra en azul y la amplitud máxima en rojo. La línea de trazos indica la posición del plano nodal de ψ_u.

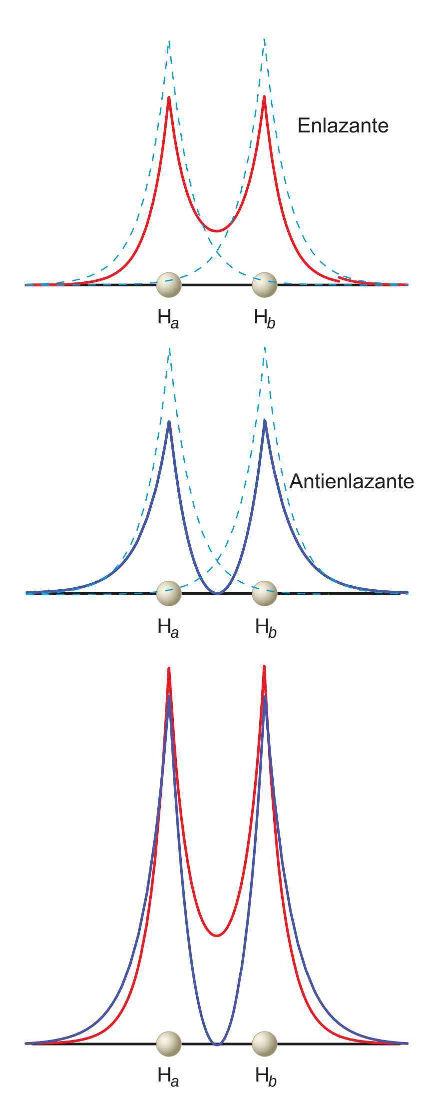


FIGURA 23.7
Los dos partes de arriba muestran las densidades de probabilidad ψ_g^2 y ψ_u^2 a lo largo de las funciones de onda enlazantes y antienlazantes. Las líneas de trazos muestran $\frac{1}{2}\psi_{H1s_a}^2$ y $\frac{1}{2}\psi_{H1s_b}^2$, que son las densidades de probabilidad para los orbitales sin modificar ($\zeta = 1$) H1s para cada núcleo. La gráfica más inferior muestra una comparación directa de ψ_g^2 y ψ_u^2. Ambas funciones de onda moleculares están correctamente normalizadas en tres dimensiones.

integrada en todo el espacio es uno, debido a que las funciones de onda moleculares están normalizadas. Pese a que puede no parecerlo en las Figuras 23.5 a 23.8, las funciones de onda satisfacen este requerimiento. Sólo se necesitan los pequeños cambios en la densidad de probabilidad fuera de la región entre los núcleos para balancear los grandes cambios en esta región, debido a que el volumen de integración fuera de esta región entre los núcleos es mucho mayor. Los datos mostrados en un gráfico de línea en la Figura 23.8 se muestran como un gráfico de contorno en la Figura 23.9. El rojo y azul corresponden a los valores más positivo y menos positivo de $\Delta\psi_g^2$ y $\Delta\psi_u^2$, respectivamente. El contorno de fuera de $\Delta\psi_g^2$ en la Figura 23.9 corresponde a un valor negativo y se ve que el área correspondiente es grande. El producto de la pequeña carga negativa en $\Delta\psi_g^2$ por el volumen grande correspondiente al área de contorno, es igual en magnitud y opuesta en signo al incremento de $\Delta\psi_g^2$ en la región enlazante.

La comparación de las densidades de carga electrónicas asociadas con ψ_g y ψ_u nos ayuda a comprender los ingredientes importantes en la formación del enlace químico. En ambos estados, la carga electrónica está sujeta a la **deslocalización** sobre la molécula total. Sin embargo, la carga también está localizada en los orbitales moleculares y esta **localización** es diferente en los estados enlazantes y antienlazantes. En el estado enlazante, la redistribución de la carga electrónica relativa al estado no enlazante da lugar a un desarrollo de carga cerca de los núcleos y entre los núcleos. En el estado antienlazante, la redistribución de carga electrónica da lugar a desarrollo de carga fuera de la región entre los núcleos. Concluímos que el desarrollo de carga electrónica entre los núcleos es un ingrediente esencial del enlace químico.

Vamos a ver como afecta esta redistribución de carga a las energías cinética y potencial de la molécula de H_2^+. Se puede encontrar un tratamiento más detallado en N. C. Baird [*J. Chemical Education,* 63 (1986), 660]. El teorema del virial es muy útil en este contexto. El teorema del virial se aplica a átomos o moléculas descritas bien por funciones de onda exactas o por funciones de onda aproximadas, si esas funciones de onda han sido optimizadas con respecto a todos los parámetros posibles. Este teorema dice que para un potencial de Coulomb, las energías cinética y potencial media están relacionadas por

$$\langle E_{potencial}\rangle = -2\langle E_{cinética}\rangle \tag{23.14}$$

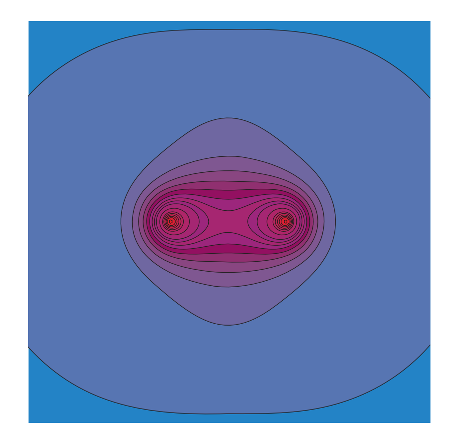
Debido a que $E_{total} = E_{potencial} + E_{cinética}$, se sigue que

$$\langle E_{total}\rangle = -\langle E_{cinética}\rangle = \frac{1}{2}\langle E_{potencial}\rangle \tag{23.15}$$

Debido a que esta ecuación se aplica tanto en el caso no enlazante como a la molécula de H_2^+ en su geometría de equilibrio, el cambio en las energías total, cinética y potencial, asociadas con la formación del enlace, vienen dadas por

$$\langle \Delta E_{total}\rangle = -\langle \Delta E_{cinética}\rangle = \frac{1}{2}\langle \Delta E_{potencial}\rangle \tag{23.16}$$

FIGURA 23.8
La curva roja muestra ψ_g^2 (panel de la izquierda) y la curva azul oscuro muestra ψ_u^2 (parte derecha). Las curvas de azul claro muestran las diferencias $\Delta\psi_g^2 = \psi_g^2 - 1/2(\psi_{H1s_a})^2 - 1/2(\psi_{H1s_b})^2$ (parte de la izquierda) y $\Delta\psi_u^2 = \psi_u^2 - 1/2(\psi_{H1s_a})^2 - 1/2(\psi_{H1s_b})^2$ (parte de la derecha). Esas diferencias son una medida del cambio en la densidad electrónica cerca de los núcleos, debido a la formación del enlace. En la región entre los núcleos para el orbital enlazante tiene lugar un crecimiento de carga y para el orbital antienlazante una depresión.



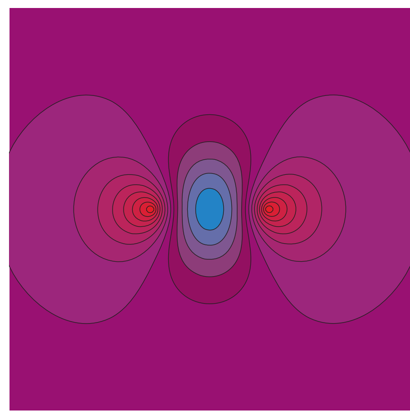


FIGURA 23.9
Gráficas de contorno de $\Delta\psi_g^2$ (arriba) y $\Delta\psi_u^2$ (abajo). Las áreas rojas de la imagen de arriba corresponden a valores positivos de $\Delta\psi_g^2$, y el área gris corresponde a valores negativos de $\Delta\psi_g^2$. El área azul en la imagen de abajo corresponde a valores negativos de $\Delta\psi_u^2$ y las áreas rojas de la región de enlace corresponde a valores positivos de $\Delta\psi_u^2$. El color de los rincones de cada contorno corresponde a $\Delta\psi^2 = 0$.

Para que la molécula sea estable, $\langle \Delta E_{total} \rangle < 0$ y, por tanto, $\langle \Delta E_{cinética} \rangle > 0$ y $\langle \Delta E_{potencial} \rangle < 0$. La formación del enlace debe dar lugar a un aumento de la energía cinética y una disminución de la energía potencial. ¿Cómo se relaciona este resultado con los efectos competitivos de localización y deslocalización de carga que hemos visto para ψ_g y ψ_u?

Imaginemos que podemos analizar, en dos pasos separados, el cambio en la distribución de carga electrónica cuando se forma el enlace. Primeramente, situamos el protón y un átomo de H a una distancia R_e y les hacemos interactuar, manteniendo la carga nuclear efectiva en el valor $\zeta = 1$. En esta etapa, disminuye la energía cinética del electrón y se puede demostrar de la energía poencial cambia poco. Por tanto, la energía total decrecerá. ¿Por qué disminuye la energía cinética? La explicación de la disminución de la energía cinética deriva directamente de nuestro análisis de la partícula en una caja unidimensional: conforme la longitud de la caja aumenta, la energía cinética disminuye. Similarmente, conforme el electrón está deslocalizado sobre el espacio total de la molécula, la energía cinética disminuirá. Atendiendo solamente a esta primera etapa, vemos que la deslocalización del electrón sólo, da lugar a la formación del enlace. Sin embargo, la energía total de la molécula se puede reducir, posteriormente, a la distancia internuclear fijada en R_e, optimizando ζ. En el valor original de $\zeta = 1.24$, se retira algo de la carga electrónica de la región entre los núcleos y se redistribuye en torno a los núcleos. Debido a que decrece el tamaño de la "caja" en torno a cada átomo, la energía cinética de la molécula aumenta. Este aumento es suficientemente elevado para que $\langle \Delta E_{cinética} \rangle > 0$ para los procesos globales de dos etapas.

Sin embargo, aumentando ζ desde 1.0 a 1.24, disminuye la energía potencial de la molécula debido al crecimiento de la interacción culombiana entre el electrón y los dos protones. El resultado es que $\langle \Delta E_{potencial} \rangle$ disminuye más que lo que aumenta $\langle \Delta E_{cinética} \rangle$. Por tanto, en esta segunda etapa además decrece la energía total de la molécula. Pese a que los cambios en $\langle \Delta E_{potencial} \rangle$ y $\langle \Delta E_{cinética} \rangle$ son ambos muy grandes, $\langle \Delta E_{total} \rangle$ cambia muy poco conforme aumenta ζ desde 1.0 a 1.24.

En este punto, resumimos lo que hemos aprendido sobre el enlace químico. Hemos obtenido una solución aproximada de la ecuación de Schrödinger para la molécula más simple imaginable y hemos desarrollado una forma de generar las funciones de onda moleculares, partiendo de los orbitales atómicos. Concluímos que tanto la localización como la deslocalización de carga juegan un papel en la formación del enlace. La deslocalización promociona la formación del enlace debido a que la energía cinética disminuye conforme el electrón ocupa una región de la molécula mayor que la que ocupaba en el átomo. Sin embargo, la localización debida a la contracción de los orbitales atómicos y la acumulación de la densidad electrónica entre los átomos, en el estado descrito por ψ_g diminuye la energía total todavía más. Pese a que la deslocalización electrónica es suficiente para estabilizar la molécula, la contracción de los orbitales atómicos da lugar a un aumento adicional de la energía de enlace. Tanto la localización como la deslocalización juegan un papel en la formación del enlace y es este compleja interacción entre opuestos lo que da lugar a la fortaleza del enlace químico.

La discusión precedente se basa en la molécula monoelectrónica H_2^+. Consideramos a continuación la molécula polielectrónica más simple, H_2.

23.6 La molécula de H_2: modelos de orbitales moleculares y de enlace valencia

Añadiendo un segundo término a la molécula H_2^+ para dar H_2 nos fuerza a tratar las cuestiones del espín y la indistinguibilidad de los electrones. Como ocure en los átomos polielectrónicos, para una molécula polielectrónica la ecuación de Schrödinger sólo se puede resolver numéricamente. Tales cálculos, discutidos en el Capítulo 27, son extremadamente válidos, debido a que dan valores fiables para una multitud de parámetros químicos importantes. Antes de discutir tales cálculos, es útil disponer de una comprensión cualitativa del enlace químico en moléculas poliatómicas. Comenzamos esta discusión con H_2.

Dos descripciones distintas y diferentes del enlace químico son el **modelo del enlace valencia (EV)** y el de **orbitales moleculares (OM)**. ¿Cómo difieren los modelos de EV y OM? El modelo del enlace valencia es una descripción localizada del enlace químico. Como en una estructura de Lewis, cada enlace de una molécula está asociado con un par de electrones. El par

se construye con un electrón de cada uno de los átomos implicados en el enlace y tiene un espín neto cero. En contraste, el modelo del orbital molecular es una descripción deslocalizada del enlace químico. Los OM que se extienden a toda la molécula, se construyen haciendo una combinación lineal de OA (CLOA). Por esta razón, se conoce modelo CLOA–OM. Los electrones se sitúan en estos OM igual que se situaban en los OA de los átomos polielectrónicos.

Comenzamos discutiendo el modelo EV. La función de onda EV que describe una molécula es un producto antisimetrizado de orbitales atómicos para cada enlace. Recordemos que la antisimetrización es necesaria para satisfacer el principio de exclusiòn de Pauli. Para H_2 la función de onda molecular EV de energía más baja es

$$\psi^{EV}_{enlazante}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2+2S^2_{ab}}}[\phi_{H1s_a}(1)\phi_{H1s_b}(2) + \phi_{H1s_b}(1)\phi_{H1s_a}(2)] \times \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1))\right] \tag{23.17}$$

Comprobaremos que esta función de onda molecular está correctamente normalizada cuando trabajemos los Problemas del final del capítulo. Para una molécula con n enlaces, la función de onda molecular es una suma de términos, cada uno de los cuales es el producto de $2n$ OA.

A continuación discutimos el H_2 usando el modelo OM. Siguiendo la misma línea de razonamiento que para H_2^+, construimos un OM monoelectrónico para el H_2:

$$\sigma_g 1s(1) = \psi_g = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{ab}}}(\phi_{H1s_a}(1) + \phi_{H1s_b}(1)) \tag{23.18}$$

en la que se sitúan un máximo de dos electrones. Recordemos que ψ se refiere a una función de onda molecular, σ a un OM, y ϕ a un OA. Se usa un determinante de Slater para construir una función de onda molecular antisimetrica a partir del OM de la Ecuación (23.18). Nótese que en el modelo EV, las funciones de onda moleculares se generan a partir de los OA, mientras que en el modelo OM, las funciones de onda moleculares se generan a partir de los OM, que son combinaciones lineales de los OA

$$\psi^{enlazante}_{OM}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \sigma_g 1s(1)\alpha(1) & \sigma_g 1s(1)\beta(1) \\ \sigma_g 1s(2)\alpha(2) & \sigma_g 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2)\left[\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1))\right] \tag{23.19}$$

como en el modelo EV, la parte del espín de la función de onda molecular OM del estado fundamental es un singlete. Este resultado coincide con nuestra intuición química de que en el estado fundamental los dos electrones del H_2 están apareados. Debido a que el operador energía total no contiene términos que dependen del espín, necesitamos considerar solamente la parte espacial de la función de onda para calcular la energía. Sustituyendo la Ecuación (23.18) en la parte espacial de la Ecuación (23.19), escribimos la parte espacial de la función de onda OM en términos de los OA:

$$\begin{aligned}\sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2) &= \frac{1}{2+2S_{ab}}\left[1s_a(1) + 1s_b(1)\right]\left[1s_a(2) + 1s_b(2)\right] \\ &= \frac{1}{2+2S_{ab}}\left[1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2) + 1s_a(1)1s_a(2) + 1s_b(1)1s_b(2)\right] \\ &= \frac{1}{2+2S_{ab}}\left[\begin{array}{l}\left\{1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2)\right\}_{EV} \\ +\left\{1s_a(1)1s_a(2) + 1s_b(1)1s_b(2)\right\}_{iónico}\end{array}\right]\end{aligned} \tag{23.20}$$

¿Cómo interpretamos esta función de onda molecular? Es una combinación lineal de cuatro términos separados, en la que los dos primeros términos son idénticos a los términos que aparecen en $\psi^{EV}_{enlazante}(1,2)$. En estos términos, se asocia un electrón a cada uno de los átomos de H y cada uno de estos términos corresponden a una molécula covalente H–H. Los dos segundos términos tienen dos electrones asociados a un único átomo de H, correspondiendo a las formas iónicas H^+H^- y H^-H^+. La ponderación de los términos iónicos claramente no es realista, debido a que la función de

onda molecular de la Ecuación (23.20) predice que el 50% de los procesos de disociación de una molécula de H_2 dan lugar a los productos H^+ y H^-. Experimentalmente, sólo se observan átomos neutros de H. Sin embargo, hay una probabilidad no nula de encontrar ambos electrones en la vecindad de un núcleo en H_2 y esto corresponde a un término iónico. Por tanto, la función de onda EV no es realista al no inlcuir ningún término "iónico". Pese a que la función de onda CLOA–OM da una buena descripción de una molécula cerca de la posición de equilibrio, no da una descripción realista del límite de disociación a R grande. Sin embargo, como veremos después, esto no es un fallo del método OM, sino más bien un defecto de la función de onda aproximada usada.

Antes de comparar más precisamente los modelos del enlace valencia y de orbitales moleculares, mostraremos cómo se cálcula la energía total para el H_2. Volvemos a que la energía total calculada usando la función de onda EV es más baja que usando la función de onda CLOA–OM. Por esta razón y debido a que el modelo de enlace valencia da el límite de disociación correcto, se calcula la energía total de la molécula usando la función de onda EV de la Ecuación (23.17).

El operador energía total se puede escribir como sigue:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_p}(\nabla_a^2 + \nabla_b^2) - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_{e1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_{e2}^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_{a_1}} + \frac{1}{r_{a_2}} + \frac{1}{r_{b_1}} + \frac{1}{r_{b_2}} - \frac{1}{r_{12}}\right) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{R} \tag{23.21}$$

En esta discusión, nos centramos en la energía electrónica de la molécula, sabiendo que la repulsión núcleo–núcleo se puede añadir a la energía electrónica al final del cálculo. El operador energía electrónica se puede escribir como

$$\hat{H}_{electrónico} = \hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_{a_2}} + \frac{1}{r_{b_1}} - \frac{1}{r_{12}}\right) \tag{23.22}$$

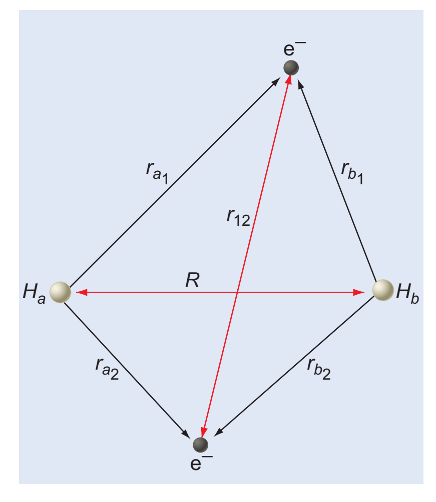


FIGURA 23.10
La geometría usada para formular el operador de energía electrónica del H_2.

donde $\hat{H}_a(1)$ y $\hat{H}_b(2)$ son los operadores energía total correspondientes a los átomos neutros aislados de H a y b. El origen de los términos individuales del operador se puede comprender viendo la Figura 23.10.

Usando $\hat{H}_{electrónica}$, los valores esperados para la energía electrónica total, vienen dados por

$$\begin{aligned}\langle E_{electrónica}\rangle &= \int \psi_{EV}^* \hat{H}_{electrónico} \psi_{EV}\, d\tau \\ &= \frac{1}{2+2S_{ab}^2}\int [\phi_{H1s_a}(1)\phi_{H1s_b}(2) + \phi_{H1s_b}(1)\phi_{H1s_a}(2)] \\ &\quad \times\left(\hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_{a_2}} + \frac{1}{r_{b_1}} - \frac{1}{r_{12}}\right)\right) \\ &\quad \times[\phi_{H1s_a}(1)\phi_{H1s_b}(2) + \phi_{H1s_b}(1)\phi_{H1s_a}(2)]d\tau\end{aligned} \tag{23.23}$$

Esta expresión se puede simplificar debido a que los OA $\phi_{H1s_a}(1)$ y $\phi_{H1s_b}(2)$ son funciones propias de los operadores $\hat{H}_a(1)$ y $\hat{H}_b(2)$. Lo veremos en los problemas del final del capítulo,

$$\langle E_{electrónica}\rangle = \frac{1}{1+S_{ab}^2}[2E_{1s}(1+S_{ab}^2) + J + K], \text{ donde} \tag{23.24}$$

$$J = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int\int [\phi_{H1s_a}(1)\phi_{H1s_b}(2)]\left(\frac{1}{r_{a_2}} + \frac{1}{r_{b_1}} - \frac{1}{r_{12}}\right)[\phi_{H1s_a}(1)\phi_{H1s_b}(2)]d\tau_1 d\tau_2 \tag{23.25}$$

y

$$K = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int\int [\phi_{H1s_a}(1)\phi_{H1s_b}(2)]\left(\frac{1}{r_{a_2}} + \frac{1}{r_{b_1}} - \frac{1}{r_{12}}\right)[\phi_{H1s_b}(1)\phi_{H1s_a}(2)]d\tau_1 d\tau_2$$

Nótese que $\langle E_{electrónica}\rangle$ se puede expresar en términos de tres tipos de integrales: S_{ab}, J y K. Este es un resultado general que se aplica a todos los cálculos EV y CLOA-OM para

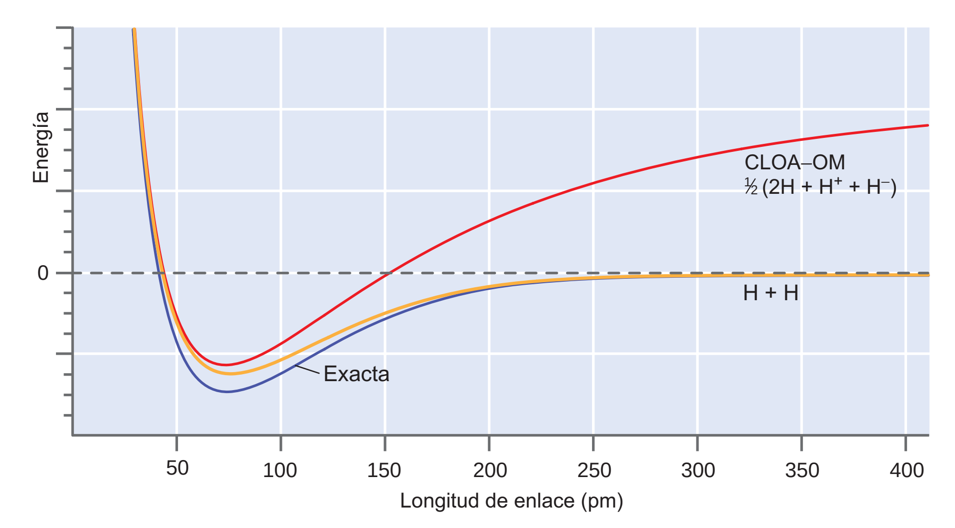


FIGURA 23.11
Curvas esquemáticas $E(R)$ para el CLOA–OM (curva roja), EV (curva amarilla) y función de onda exacta (curva azul) para H_2. Nótese que la función de onda CLOA–OM disocia en una mezcla de especies neutras e iónicas. La curva OM muestra que el modelo no describe correctamente el H_2 en el límite de disociación, a R grandes. La línea horizontal de trazos es el cero de energía, correspondiente a dos átomos de H a separación infinita.

moléculas. El significado físico de S_{ab} ya ha sido discutido en la Sección 23.3, de forma que centramos nuestra atención aquí en J y K. Como $e^2[\phi_{H1s_a}(1)\,\phi_{H1s_b}(2)]^2\,d\tau$ representa la carga electrónica total en el volumen $d\tau$, J es le energía electrostática que aparece porque la nube de carga negativa debida a los dos electrones interactúa con los núcleos y con cada uno de los otros. La integral de inercambio K es similar en estructura a J, pero los electrones se han intercambiado en los orbitales ϕ_{H1s_a} y ϕ_{H1s_b} (de aquí su nombre). A diferencia de J, no hay un simple modelo físico para describir K. La integral de intercambio surge debido al término de interferencia resultante de la superposición de los dos OA y no tiene análogo en la Física Clásica de partículas. Alternativamente, se puede ver que surgiendo de la propiedad de antisimetría requerida por el principio de Pauli.

Ambos J y K dependen de las coordenadas de los dos electrones, en lugar de las coordenadas de un único electrón. Estas integrales no se evalúan aquí debido a su complejidad. Sin embargo, los cálculos se pueden llevar a cabo numéricamente y es instructivo ver las curvas resultantes $E(R)$, que incluyen ambas, la energía electrónica y la repulsión nuclear.

En la Figura 23.11 se muestran las curvas esquemáticas $E_{total}(R)$ que incluyen la repulsión nuclear calculada usando los modelos CLOA–OM y EV, junto con los resultados esencialmente exactos obtenidos a partir de cálculo de alto nivel. Debido a que ambas curvas exhiben un mínimo, los modelos OM y EV predicen una molécula de H_2 estable. Debido a que en el cálculo se han usado funciones de onda aproximadas, la energía de enlace calculada es menor que la obtenida a partir de funciones de onda más precisas. Nótese que en este modelo simple CLOA–OM, la energía de la molécula disociada es incorrecta, debido a que la mitad de los procesos de disociación generan iones. En este nivel de aproximación, el modelo EV da mejores resultados debido a que predice el comportamiento de disociación correctamente y que la energía de enlace calculada está más cerca del valor experimental.

23.7 Comparación los modelos de enlace valencia y de orbitales moleculares del enlace químico

¿De la Figura 23.11 podemos concluir que el modelo del enlace valencia es una buena descripción del enlace químico y que la de orbitales moleculares no es tan buena? No, no podemos, porque las deficiencias del cálculo de OM son debidas a la función de onda aproximada usada en el cálculo. Como mostraremos en el Capítulo 27, si la función de onda molecular se desarrolla en una serie de funciones grande, se obtienen resultados precisos. En esas condiciones, un cálculo

variacional usando el modelo de OM dará el límite de disociación y la energía de enlace correctas. Lo mismo se puede decir del modelo EV. Sin embargo, estas funciones de onda más exactas contienen muchos términos que no se interpretan fácilmente. Debido a que nuestro enfoque en este capítulo son los métodos aproximados que dan significado físico, en lugar de obtener valores precisos, discutimos a continuación cómo mejorar las funciones de onda simples OM y EV.

Los cálculos variacionales muestran que la energía total se puede disminuir escribiendo la función de onda OM como

$$\psi^{OM}(1,2) = N(1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2) + \lambda\{1s_a(1)1s_a(2) + 1s_b(1)1s_b(2)\}) \tag{23.26}$$

donde λ es un coeficiente variacional. Lambda llega a ser mucho menor que uno para la energía más baja. ¿Qué se consigue haciendo λ menor que uno? Haciendo esto, el carácter iónico de la función de onda OM ha disminuido. Puede demostrarse que incluir el carácter iónico en la función de onda OM es equivalente a escribir la función de onda como una suma de las configuraciones del estado fundamental y del estado excitado. Por tanto, una receta para mejorar la función de onda OM es incluir un número de configuraciones de estados excitados cuando se describa la molécula. Esta aproximación, conocida como **interacción de configuraciones**, está ampliamente implementada en Química Computacional y se discutirá posteriormente en al Capítulo 27.

Cálculos similares demuestran que la función de onda EV se puede mejorar añadiendo una pequeña cantidad de carácter iónico. En otras palabras, las funciones de onda aproximadas OM y EV llegan a ser muy similares cuando se mejora la función de onda más simple de cada modelo. Si las funciones de onda del H_2 de los modelos EV y OM llegan a ser similares cuando se aproximan a la solución exacta, ¿son modelos realmente diferentes? Como mostraremos en los dos siguientes Capítulos, es muy útil distinguir los conceptos de enlace químico implicados en estos modelos. La función de onda de enlace valencia es una descripción matemática de la familiar descripción de Lewis del par de electrones enlazantes, en la que cada uno de los términos de la función de onda describe los enlaces de electrones compartidos. El modelo refuerza la idea de que los enlaces químicos están localizados entre dos átomos adyacentes. Por ejemplo, una descripción localizada es más útil que un modelo deslocalizado al visualizar la separación del enlace C–Cl en el cloruro de etilo.

En contraste, la teoría OM incialmente supone que los electrones están deslocalizados en la molécula entera. Sin embargo, los cálculos muestran que algunos OM están muy localizados entre dos átomos adyacentes. Por tanto, el modelo OM es capaz de describir tano los enlaces localizados como los deslocalizados. ¿Cuando es útil una descripción deslocalizada del enlace químico? Consideremos benceno o un metal. Los electrones π del benceno y los electrones de conducción en un mteal están verdaderamente deslocalizados. Por tanto, una descripción localizada del enlace químico es incapaz de describir la disminución de energía que se da en un sistema aromático o en un metal. En su lugar debemos usar un modelo localizado. Estos ejemplos muestran que ambos modelos son útiles. En los dos capítulos siguientes diremos más sobre la aplicación de los modelos EV y OM para comprender el enlace químico y la estructura molecular.

Vocabulario

aproximación de Born-Oppenheimer
deslocalización
energía de enlace
función de onda antisimétrica
función de onda molecular
función de onda simétrica
integral de Coulomb
integral de intercambio
integral de resonancia
integral de solapamiento
interacción de configuraciones
localización
modelo de enlace valencia
modelo de orbitales moleculares
orbital antienlazante
orbital atómico (OA)
orbital enlazante
orbital molecular (OM)
parámetro variacional
simetría *g*
simetría *u*
teorema del virial

Questiones sobre conceptos

C23.1 Justifique la aproximación de Born-Oppenheimer basada en las frecuencias vibracionales y los tiempos de relajación de los electrones.

C23.2 ¿Por qué son iguales las magnitudes de los coeficientes c_a y c_b en las funciones de onda de H_2^+, ψ_g y ψ_u?

C23.3 Si hay un nodo en ψ_u, ¿el electrón de esta función de onda está realmente deslocalizado? ¿Cómo pasa de una cara del nodo a la otra?

C23.4 Para el caso de dos OA H1s, el valor de la integral de solapamiento S_{ab} nunca es, exactamente, cero. Explique este enunciado.

C23.5 Para el H_2^+, explique por qué H_{aa} es la energía total de un átomo de higrógeno sin perturbar, separada de un protón desnudo, por la distancia R.

C23.6 Considerando cada término en

$$K = \int \phi^*_{H1s_b}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_b}\right)\phi_{H1s_a} d\tau$$

y

$$J = \int \phi^*_{H1s_a}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_b}\right)\phi_{H1s_a} d\tau$$

explique por qué los valores de J y K son positivos para H_2^+.

C23.7 ¿Por qué podemos concluir que la energía del OM antienlazante en H_2^+ aumenta más que la energía que disminuye el orbital enlazante OM?

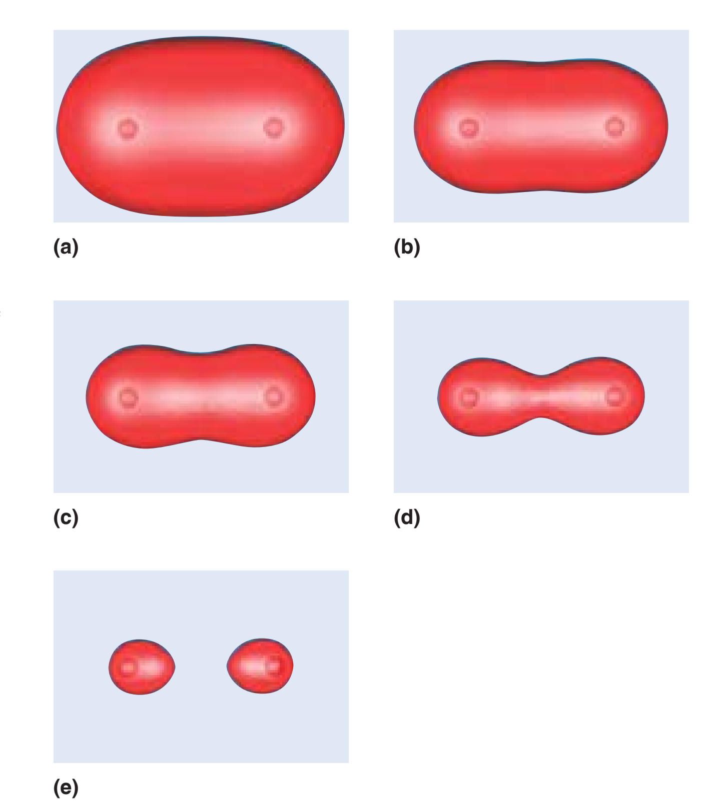
C23.8 Usando las Figuras 23.8 y 23.9, explique por qué $\psi_g^2 < 0$ y $\psi_u^2 > 0$ fuera de la región enlazante del H_2^+.

C23.9 ¿Por qué es necesario incluir algún carácter iónico en la función de onda del estado fundamental del H_2 para aproximar mejor la función de onda verdadera?

C23.10 ¿Cómo podemos concluir que la función de onda molecular del H_2, en el modelo de orbitales moleculares dado por la Ecuación (23.20) no describe la disociación correctamente?

C23.11 ¿Cuál es la diferencia entre un orbital molecular y una función de onda molecular?

C23.12 Las siguientes imágenes muestran contornos de densidad electrónica constante para el H_2 calculada usando los métodos descritos en el Capítulo 27. Los valores de densidad electrónica son (a) 0.10, (b) 0.15, (c) 0.20, (d) 0.25, (e) 0.30 electrones/a_0^3.



a. Explique por qué varía en la secuencia a-e el tamaño aparente de la molécula de H_2 aproximado por el volumen encerrado en el contorno.

b. Reparemos en el cuello que se forma entre los dos átomos de hidrógeno en los contornos c y d. ¿Qué nos dice la formación del cuello acerca de la densidad relativa en la región de enlace y en la región cerca de los núcleos?

c. Explique la forma de los contornos en la imagen e, comparando esta imagen con las Figuras 23.8 y 23.9.

d. Estime la densidad electrónica en la región de enlace, a medio camino entre los átomos de H, estimando el valor de la densidad electrónica a la que desaparece el cuello.

Problemas

P23.1 Siguiendo el procedimiento esquematizado en la Sección 23.3 determine c_u de la Ecuación (23.4).

P23.2 Demuestre que calculando E_u en la forma descrita en la Ecuación (23.7) da el resultado $E_u = (H_{aa} - H_{ab})/(1 - S_{ab})$.

P23.3 Usando ζ como un parámetro variacional en la función normalizada $\psi_{H1s} = 1/\sqrt{\pi}\,(\zeta/a_0)^{3/2}\,e^{-\zeta r/a_0}$ permite variar el tamaño del orbital. Demuestre esto calculando la probabilidad de encontrar al electrón dentro de una esfera de radio 2 a_0 para diferentes valores de ζ usando la integral estándar

$$\int x^2 e^{-ax} dx = -e^{-ax}\left(\frac{2}{a^3} + 2\frac{x}{a^2} + \frac{x^2}{a}\right)$$

a. Obtenga una expresión para la probabilidad en función de ζ.

b. Evalúe la probabilidad para ζ = 1, 2 y 3.

P23.4 La integral de solapamiento de ψ_g y ψ_u definida en la Sección 23.3 viene dada por

$$S_{ab} = e^{-\zeta r/a_0}\left(1 + \zeta\frac{R}{a_0} + \frac{1}{3}\zeta^2\frac{R^2}{a_0^2}\right)$$

Represente S_{ab} en función de R/a_0 para ζ = 0.8, 1.0 y 1.2. Estime el valor de R/a_0 para el que S_{ab} = 0.4 para cada uno de esos valores de ζ.

P23.5 Evaluando la integral apropiada, demuestre que la constante de normalización para la función de onda EV de H_2, es $N = 1/\sqrt{2 + 2S_{ab}^2}$.

P23.6 Simplificando la Ecuación (23.23), demuestre que

$$\langle E_{electrónica}\rangle = \frac{1}{1+S_{ab}^2}[2E_{1s}(1+S^2) + J + K]$$

para H_2 en el modelo EV.

CAPITULO 24

Enlace químico en moléculas diatómicas

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

El modelo de orbitales moleculares proporciona una buena explicación de la estructura electrónica de las moléculas diatómicas. En este capítulo, discutimos como expresar los orbitales moleculares (OM) en términos de orbitales atómicos (OA) e introducimos los importantes conceptos de conjunto de base y diagrama de energía de orbitales moleculares. El modelo OM del enlace químico se usa para comprender el orden de enlace, la energía de enlace y la longitud de enlace de las moléculas diatómicas homonucleares. Se extiende el formalismo para describir el enlace en moléculas fuertemente polares, tales como HF. ■

24.1 Resolución de la ecuación de Schrödinger para moléculas polielectrónicas

Como discutimos en el capítulo anterior, el enlace químico se puede comprender usando tanto el modelo EV como el modelo OM. En este capítulo, usamos el modelo OM para discutir la estructura electrónica de las moléculas diatómicas, debido a que para este propósito es más problemático usar el modelo del enlace valencia. Sin embargo, en el Capítulo 25 se usan ambos modelos, EV y OM, para discutir la estructura molecular.

Comenzamos la discusión de las moléculas polielectrónicas aplicando el método del campo autoconsistente de Hartree-Fock para obtener los OM monoelectrónicos y los correspondientes valores propios de la energía. Al igual que para los átomos, este método permite una reducción de la ecuación de Schrödinger n-electrónica en n ecuaciones de Schrödinger del siguiente tipo:

$$\hat{H}_{HF}\sigma_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i\sigma_i(\mathbf{r}_i), \quad \text{donde } i = 1, 2, ..., n \tag{24.1}$$

donde $\hat{H}_{HF}$ es el operador de Hartree-Fock. Debido a su complejidad, no escribimos el operador explícitamente. Para evitar confusión, usamos el símbolo ε para designar la energía OM y usamos E para designar la energía total de la molécula. Al igual que en los átomos, esta serie de ecuaciones se resuelve por iteración. El resto de este capítulo proporciona una explicación cualitativa de como se usan los orbitales moleculares $\sigma_i(\mathbf{r}_i)$ y las correspondientes energías orbitales ε_i para comprender la estructura electrónica y las propiedades de las moléculas diatómicas homonucleares y heteronucleares.

24.2 Expresión de los orbitales moleculares como combinación lineal de orbitales atómicos

En la teoría OM, un electrón está asociado a una función de onda que está deslocalizada sobre la molécula entera. Los OM se construyen a partir de combinaciones lineales de AO, dando lugar al término **modelo OM − CLOA**. Como se discutió para la molécula de H_2^+ en el Capítulo 23, los OA se deben, en general, modificar (esto es, expandir o contraer) para hacerlos útiles para construir los OM. Para moléculas polielectrónicas, los OM conceptualmente basados en los OM de H_2^+ se llenan con dos electrones, en orden de energía orbital creciente, hasta que todos los electrones están acomodados.

Las funciones de onda polielectrónicas deben satisfacer el principio de exclusión de Pauli. Por tanto, la función de onda molecular para una molécula *n*-electrónica se expresa como un determinante de Slater en la forma

$$\psi(1,2,3,\ldots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix} \sigma_1(1)\alpha(1) & \sigma_1(1)\beta(1) & \ldots & \sigma_m(1)\beta(1) \\ \sigma_1(2)\alpha(2) & \sigma_1(2)\beta(2) & \ldots & \sigma_m(2)\beta(2) \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \sigma_1(n)\alpha(n) & \sigma_1(n)\beta(n) & \ldots & \sigma_m(n)\beta(n) \end{vmatrix} \tag{24.2}$$

donde $m = n/2$ si n es par y $m = (n+1)/2$ si n es impar.

Cada una de los elementos del determinante de Slater de la Ecuación (24.2) es un OM que se expresa como una combinación lineal de OA denotados por ϕ_i:

$$\sigma_j(1) = \sum_i c_{ij}\phi_i(1) \tag{24.3}$$

La suma se extiende a los OA de un átomo dado y a los demás átomos de la molécula y el número entre paréntesis denota los electrones en consideración. Por ejemplo, en el H_2, ambos electrones están en el orbital molecular σ_1 y

$$\sigma_1(1) = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{ab}}}[\phi_{H1s_a}(1) + \phi_{H1s_b}(1)] \tag{24.4}$$

El conjunto de OA ϕ_i que se usan para construir el orbital molecular de la Ecuación (24.3) se llama **base**. Debido a que la serie infinita de OA sobre un átomo forma una serie completa, el desarrollo de OM en OA es solamente aproximado porque la suma infinita de la Ecuación (24.3) debe truncarse para llevar a cabo el cáculo. ¿Cuál y cuántos OA se incluirán en la base usada para construir un orbital molecular? No se emplean más funciones que las requeridas por la precisión deseada en el cálculo, debido a que el coste del cálculo se incrementa rápidamente con el tamaño de la base.

Los observables de una molécula diatómica, tales como el momento dipolar, la energía de disociación del enlace, la longitud de enlace y la primera y sucesivas energías de ionización se pueden calcular usando la Mecánica Cuántica. Al final, todas estas cantidades se pueden relacionar con los OM y los coeficientes del desarrollo c_{ij} de la Ecuación (24.3). Por tanto, necesitamos un método para determinar los valores de c_{ij} en un OM dado. ¿Cómo se determinan los OM y los correspondientes niveles de energía ε_i? Supongamos que se ha elegido la base. Los mejores valores de c_{ij} se determinan minimizando la energía total de la molécula usando el método de Hartree-Fock. En estos cálculos, se usa el método variacional para determinar los valores óptimos de los coeficientes c_{ij} así como optimizar los parámetros ζ_i en los OA. (En la práctica, es difícil llevar a cabo cálculos variacionales con respecto a ζ_i porque aparece en el exponente de los OA. Por tanto, se usa un método simple para optimizar el coeficiente c_{ij} con respecto a ζ_i.)

Pese a que la optimización justamente descrita es una tarea más adecuada para un computador, podemos usarla para comprender qué determina el peso de un OA en un

OM. Llevamos a cabo un cálculo como éste en una molécula diatómica. Para hacer la matemática más transparente, la base le limita a un orbital atómico en cada átomo. Sin embargo, el método esquematizado aquí se puede aplicar igualmente bien a moléculas con muchos OM ocupados y una base grande. En este ejemplo simple, el orbital molecular ocupado σ_1 se escribe como

$$\sigma_1 = c_{11}\phi_1 + c_{21}\phi_2 \tag{24.5}$$

donde ϕ_1 y ϕ_2 son OA sobre los diferentes átomos. Por ejemplo, para el HF, ϕ_1 sería el OA H1s y ϕ_2 sería el OA F2p_z. El análisis del Capítulo 23 del H_2^+ nos lleva a creer que los dos OA darán lugar a dos OM. ¿Cómo determinamos los valores de c_{ij} que corresponden a cada OM?

Para determinar los valores óptimos de estos coeficientes, la energía de los OM se minimiza con respecto a los valores de los coeficientes OA. El valor esperado de ε viene dado por

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{\int \sigma_1^* \hat{H}_{HF} \sigma_1 d\tau}{\int \sigma_1^* \sigma_1 d\tau} \tag{24.6}$$

$$= \frac{\int (c_{11}\phi_1 + c_{21}\phi_2)^* \hat{H}_{HF} (c_{11}\phi_1 + c_{21}\phi_2) d\tau}{\int (c_{11}\phi_1 + c_{21}\phi_2)^* (c_{11}\phi_1 + c_{21}\phi_2) d\tau}$$

$$= \frac{(c_{11})^2 \int \phi_1^* \hat{H}_{HF} \phi_1 \, d\tau + (c_{21})^2 \int \phi_2^* \hat{H}_{HF} \phi_2 \, d\tau + 2c_{11}c_{21} \int \phi_1^* \hat{H}_{HF} \phi_2 \, d\tau}{(c_{11})^2 \int \phi_1^* \phi_1 \, d\tau + (c_{21})^2 \int \phi_2^* \phi_2 \, d\tau + 2c_{11}c_{21} \int \phi_1^* \phi_2 \, d\tau}$$

Debido a que los OA están normalizados, las dos primeras integrales del denominador, tienen el valor uno. Usando la notación introducida en la Sección 23.4 para las integrales, la Ecuación (24.6) se puede escribir como sigue:

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{(c_{11})^2 H_{11} + (c_{21})^2 H_{22} + 2c_{11}c_{21}H_{12}}{(c_{11})^2 + (c_{21})^2 + 2c_{11}c_{21}S_{12}} \tag{24.7}$$

Para minimizar ε con respecto a los coeficientes, se diferencia primero ε con respecto a c_{11} y c_{21}. Entonces igualamos a cero las dos expresiones resultantes y resolvemos para c_{11} y c_{21}. Multiplicando ambos miembros de la ecuación por el denominador antes de diferenciar, obtenemos las dos siguientes ecuaciones:

$$(2c_{11} + 2c_{21}S_{12})\varepsilon + \frac{\partial\varepsilon}{\partial c_{11}}((c_{11})^2 + (c_{21})^2 + 2c_{11}c_{21}S_{12}) = 2c_{11}H_{11} + 2c_{21}H_{12} \tag{24.8}$$

$$(2c_{21} + 2c_{11}S_{12})\varepsilon + \frac{\partial\varepsilon}{\partial c_{21}}((c_{11})^2 + (c_{21})^2 + 2c_{11}c_{21}S_{12}) = 2c_{21}H_{22} + 2c_{21}H_{22}$$

Haciendo $\partial\varepsilon/\partial c_{11}$ y $\partial\varepsilon/\partial c_{21} = 0$, y reagrupando estas dos ecuaciones, resultan las dos siguientes ecuaciones lineales para c_{11} y c_{21}, que se denominan **ecuaciones seculares**:

$$\begin{aligned} c_{11}(H_{11} - \varepsilon) + c_{21}(H_{12} - \varepsilon S_{12}) &= 0 \\ c_{11}(H_{12} - \varepsilon S_{12}) + c_{21}(H_{22} - \varepsilon) &= 0 \end{aligned} \tag{24.9}$$

Como mostramos en el Suplemento de matemáticas, estas ecuaciones tienen una solución distinta de $c_{11} = c_{21} = 0$ solamente si el **determinante secular** satisface la condición

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon & H_{12} - \varepsilon S_{12} \\ H_{12} - \varepsilon S_{12} & H_{22} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \tag{24.10}$$

El determinante secular es un determinante 2×2 debido a que la base consta solamente de un OA en cada átomo. (Véase el Suplemento de matemáticas para más información

sobre el trabajo con derterminantes.) Usando 10 funciones de base sobre cada átomo, el determinante secular sería un determinante 20×20. Este es un resultado importante que se puede generalizar con el siguiente enunciado: *la combinación de n orbitales atómicos da lugar al mismo número de orbitales moleculares*.

Las energías de los 20 orbitales que provienen de 10 funciones de base se pueden obtener resolviendo la Ecuación secular (24.10) y los coeficientes c_{ij} para cada OM se pueden obtener de la Ecuación (24.9). Esta es una formidable tarea para nosotros, pero una tarea trivial para un computador. Las dos soluciones de la Ecuación (24.10) para el determinante secular 2×2 son

$$\varepsilon = \frac{1}{2-2S_{12}^2}\left[H_{11}+H_{22}-2S_{12}H_{12}\right] \tag{24.11}$$

$$\pm\frac{1}{2-2S_{12}^2}\left[\sqrt{(H_{11}^2+4H_{12}^2+H_{22}^2-4S_{12}H_{12}H_{22}-2H_{11}(H_{22}+2S_{12}H_{12}-2S_{12}^2H_{22}))}\right]$$

Para un molécula diatómica homonuclear tal como F_2, $H_{11} = H_{22}$ y la Ecuación (24.11) se simplifica considerablemente. En este caso, las dos energías OM vienen dadas por

$$\varepsilon_1 = \frac{H_{11}+H_{12}}{1+S_{12}} \quad \text{y} \quad \varepsilon_2 = \frac{H_{11}-H_{12}}{1-S_{12}} \tag{24.12}$$

y ε_1 y ε_2 corresponden a los OM enlazantes o antienlazantes, respectivamente. Reconocemos estas soluciones de nuestra discusión de la molécula H_2^+. En este caso, la energía total E y la energía orbital ε son idénticas, debido a que la molécula sólo tiene un electrón. Substituyendo ε_1 en las Ecuaciones (24.9), obtenemos que $c_{11} = c_{21}$, mientras que si ε_2 se substituye en las mismas ecuaciones, obtenemos $c_{11} = -c_{21}$, correspondiendo a los OM enlazante y antienlazante, respectivamente. Estos resultados son también familiares, pese a que provienen de consideraciones de simetría en la Sección 23.4.

¿Cómo se puede usar la Ecuación (24.11) para obtener valores para la ε_i y para los coeficientes c_{ij}? Para hacer esto en esta discusión cualitativa, son necesarias algunas suposiciones para simplificar. Suponemos que H_{11} y H_{22} se pueden aproximar por las energías de ionización apropiadas de los átomos neutros. Esta suposición es razonable, porque H_{11} y H_{22} serían iguales a la energías de ionización si los OA fueran soluciones exactas de $\hat{H}_{HF}$. Calculamos H_{12} usando la aproximación $H_{12} = -1.75S_{12}\sqrt{H_{11}H_{22}}$, que es el resultado de ajustar los datos experimentles. Por ejemplo, Este formalismo se puede aplicar a la molécula de H_2^+, $H_{11} = H_{22} \approx -13.6$ eV, la energía de ionización del OA 1*s* en H. Suponemos un valor razonable para el solapamiento, en este caso $S_{12} = 0.30$. Para estos valores de entrada, la Ecuación (24.11) da $\varepsilon_1 = -16.0$ eV y $\varepsilon_2 = -9.2$ eV. Los valores relativos de ε_1 y ε_2 nos permiten que se asocien a los OM enlazante y antienlazante, respectivamente. La energía de los orbitales enlazantes disminuye con relación al H_{11} en 2.4 eV, mientras que la energía del orbital antienlazante aumenta en 4.4 eV. Estos resultados siguen la tendencia discutida en la Sección 23.4 pese a que no son cuantitativamente correctos debido a las aproximaciones efectuadas anteriormente para H_{11}, H_{22} y S_{12}.

A continuación aplicamos el formalismo a la molécula diatómica heteronuclear HF. Como los átomos son diferentes, el valor de los coeficientes de los OA en los átomos es diferente. En este caso, $H_{11} \neq H_{22}$. Sea ϕ_1 un orbital 1*s* del hidrógeno, con $H_{11} \approx -13.6$ eV y sea ϕ_2 un orbital $2p_z$ del flúor con $H_{22} \approx -18.6$ eV. Los dos OM tienen la forma

$$\sigma_1 = c_{11}\phi_{H1s} + c_{21}\phi_{F2p_z} \quad \text{y} \tag{24.13}$$

$$\sigma_2 = c_{12}\phi_{H1s} + c_{22}\phi_{F2p_z}$$

Calculamos H_{12} de la misma forma que anteriormente, haciendo $S_{12} = 0.30$. Resolviendo la Ecuación (24.11) para este caso, da lugar a los resultados $\varepsilon_1 = -19.6$ eV y $\varepsilon_2 = -10.3$ eV. Asociamos ε_1 con el OM enlazante σ_1 y ε_2 con el OM antienlazante σ_2. La normalización de los OM da las ecuaciónes $(c_{11})^2 + (c_{21})^2 + 2c_{11}c_{21}S_{12} = 1$ y $(c_{12})^2 + (c_{22})^2 + 2c_{12}c_{22}S_{12} = 1$.

Usando este resultado, las Ecuaciones (24.9) nos permiten calcular los cuatro coeficientes, como se muestra en el Problema Ejemplo 24.1.

PROBLEMA EJEMPLO 24.1

Calcule c_{12} y c_{22} para el OM σ_2 antienlazante para el que $\varepsilon_2 = -10.3$ eV. Calcule c_{11} y c_{21} para el OM del HF σ_1 enlazante para el que $\varepsilon_1 = -19.6$ eV. Suponga que $S_{12} = 0.30$.

Solución

Primero obtenemos el resultado $H_{12} = -1.75\, S_{12}\sqrt{H_{11}H_{22}} = -8.35$ eV. Calculamos c_{12}/c_{22} sustituyendo los valores de ε_1 y ε_2 en la primera ecuación de las Ecuaciones (24.9). Ambas ecuaciones dan el mismo resultado:

$$c_{12}(H_{11} - \varepsilon) + c_{22}(H_{12} - \varepsilon S_{12}) = 0.$$

$$\text{Si} \quad \varepsilon_2 = -10.3 \text{ eV}, c_{12}(-13.6 + 10.3) + c_{22}(-8.35 + 0.3 \times 10.3) = 0$$

$$\frac{c_{12}}{c_{22}} = -1.58$$

Usando el resultado en la ecuación de normalización $c_{12}^2 + c_{22}^2 + 2c_{12}c_{22}S_{12} = 1$

$$c_{12} = 0.99,\ c_{22} = -0.63, \quad \text{y} \quad \sigma_2 = 0.99\phi_{H1s} - 0.63\phi_{F2p_z}$$

$$\text{Si} \quad \varepsilon_1 = -19.6 \text{ eV}, c_{11}(-13.6 + 19.6) + c_{21}(-8.35 + 0.3 \times 19.6) = 0$$

$$\frac{c_{11}}{c_{21}} = 0.41$$

Usando el resultado en la ecuación de normalización $c_{11}^2 + c_{21}^2 + 2c_{11}c_{21}S_{12} = 1$

$$c_{11} = 0.34,\ c_{21} = 0.84 \quad \text{y} \quad \sigma_1 = 0.34\phi_{H1s} + 0.84\phi_{F2p_z}$$

Nótese que en el OM enlazante, los coeficientes de los OA tienen el mismo signo. En el OM antienlazante, tienen signo opuesto. La magnitud relativa de estos coeficientes se discute en la sección siguiente.

El formalismo esquematizado aquí usa sólo un único OA en cada átomo para demostrar cómo dependen las energías OM de las energías OA, H_{12} y S_{12}. Sin embargo, se requiere una base grande para discutir la estructura electrónica de las moléculas diatómicas a nivel cuantitativo. ¿Qué tamaño debe ser esta base? Se pueden usar unas cuantas reglas empíricas para minimizar el tamaño de la base requerida para describir la estructura electrónica de las moléculas diatómicas de la primera y segunda fila, a nivel cuantitativo:

- El OA de core 1s y todos los OA de la capa de valencia, tanto ocupados como desocupados, se incluyen en la base. Para el H y el He, esto incluye solamente orbitales 1s, mientras que para Li $\rightarrow$ Ne, también se incluyen los orbitales atómicos 2s, 2p_x, 2p_y y 2p_z.
- Sólo se combinarán con otros los orbitales atómicos de la misma simetría. La Figura 24.1 proporciona una explicación esquemática de esta regla. Para este ejemplo, consideramos solo los electrones s y p. Un solapamiento neto no nulo entre dos orbitales atómicos sólo tiene lugar si ambos OA tienen o bien simetría cilíndrica con especto al eje molecular (OA σ) o bien si ambos tienen un plano nodal común que coincide con el eje molecular (OA π).

La base construida usando estas reglas se conoce como **base mínima**. Se usan bases mucho mayores para cálculos quimicocuánticos que requieren una precisión elevada.

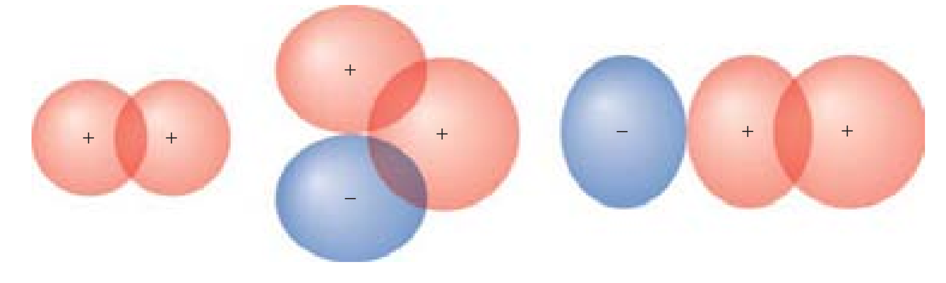


FIGURA 24.1
Se describe de izquierda a derecha el solapamiento entre los dos orbitales 1*s* ($\sigma + \sigma$), un 1*s* y un $2p_x$ o $2p_y$ ($\sigma + \pi$) y un 1*s* y un $2p_z$ ($\sigma + \sigma$). Nótese que las dos áreas sombreadas en la parte central tienen signo opuesto, de forma que el solapamiento neto de estos dos orbitales atómicos de diferente simetría es nulo.

24.3 Diagrama de energía de orbitales moleculares



24.1 El diagrama de energía de orbitales moleculares

En la Figura 24.2 presentamos los resultados de la energía de los OM para H_2 y HF en forma de **diagrama de energía de orbitales moleculares**. Por convenio, los OA de los átomos enlazados se muestran a izquierda y derecha de este diagrama. En la parte central se muestran los OM generados combinando los OA. Los OM se describen dibujando símbolos de cada átomo cuyo tamaño es proporcional a la magnitud de los OA. El signo del coeficiente se indica por el color del símbolo. Nótese que la función de onda con el azul y el rojo intercambiados no son distinguibles de la función de onda original.

¿Que podemos aprender de los diagramas de energía de orbitales moleculares usando como ejemplo HF? Lo más importante es que podemos determinar las energías de los OM relativas a las energías de los OA. Vemos que el OM enlazante es más bajo en energía que el más bajo de los dos OA y que el OM antienlazante es más alto en energía que el más alto de los dos OA. Este es un resultado general. En segundo lugar, la magnitud relativa de los coeficientes de los OA dan información sobre la distribución de carga en la molécula, en el marco del simple modelo siguiente.

Consideremos un electrón descrito por $\sigma_1 = 0.34\phi_{H1s} + 0.84\phi_{F2p_z}$, para el OM enlazante de HF. Debido a la asociación del primer postulado entre $|\psi|^2$ y la probabilidad, los términos individuales de $\int \sigma_1^* \sigma_1 d\tau = (c_{11})^2 + (c_{21})^2 + 2c_{11}c_{21}S_{12} = 1$ se pueden interpretar del modo siguiente: asociamos $(c_{11})^2 = 0.12$ con la probabilidad de encontrar el electrón en torno al átomo de H, $(c_{21})^2 = 0.71$ con la probabilidad de encontrar el electrón en torno al átomo de F, y $2c_{11}c_{21}S_{12} = 0.17$ con la probabilidad de encontrar el electrón compartido por los átomos de F y

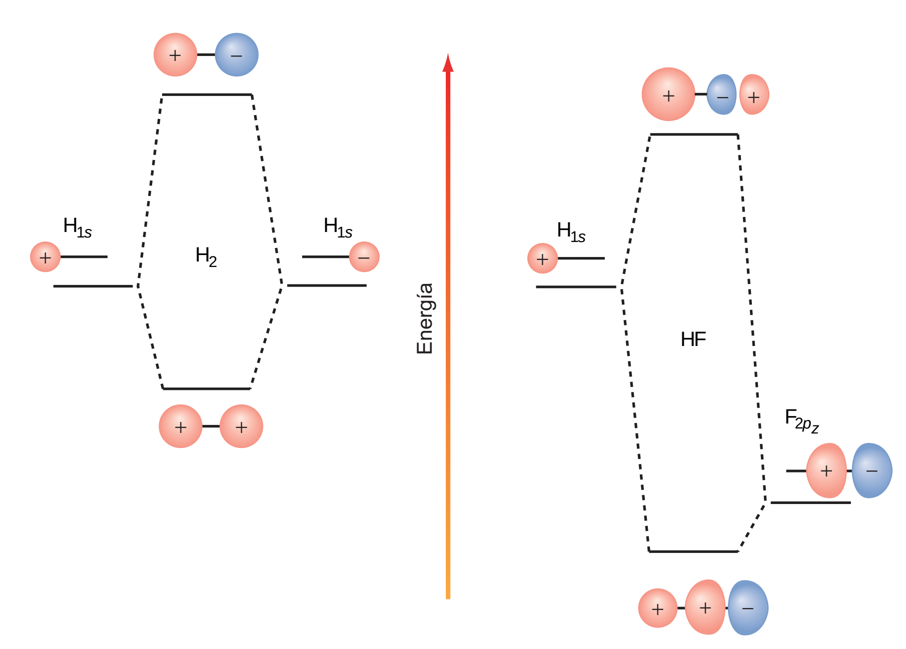


FIGURA 24.2
Diagrama de energía de orbitales moleculares para una descripción cualitativa del enlace de H_2 y HF. Se muestran los orbitales atómicos a izquierda y derecha y los orbitales moleculares en el centro. Las líneas de trazos conectan los OM con los OA a partir de los cuales se construyen. Los círculos sombreados tienen un diámetro proporcional a los coeficientes c_{ij}. Los sombreados rojo y azul significan, respectivamente, los signos positivo y negativo de los coeficientes de los OA.

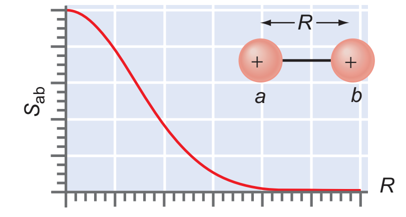
H. Dividimos por igual entre los átomos la probabilidad compartida. Esto da las probabilidades de $(c_{11})^2 + c_{11}c_{21}S_{12} = 0.21$ y $(c_{21})^2 + c_{11}c_{21}S_{12} = 0.79$ de encontrar el electrón sobre los átomos de H y F, respectivamente. Este resultado es razonable, dado las electronegatividades conocidas de F e H. Nótese que, pese a que es razonable este método de asignar la carga debido a Robert Mulliken, no hay una forma única de distribuir la carga del electrón entre los OM de los átomos, porque la carga sobre un átomo no es un observable mecanocuántico. Nótese, sin embargo, que la carga transferida está en la dirección opuesta al OM antienlazante. Encontramos que la probabilidad compartida $2c_{11}c_{21}S_{12}$ tiene un signo positivo para un orbital enlazante y signo negativo para un orbital antienlazante. Este es un criterio útil para distinguir entre OM enlazantes y antienlazantes.

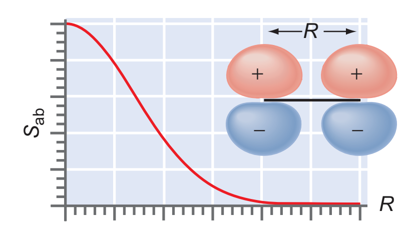
Como demuestran estos cálculos, un modelo OM muy simple para la molécula de HF nos permite extraer una buena parte de la información que es consistente con nuestra intuición química. El enlace del HF está basado en el modelo OM discutido con más detalle en la Sección 24.8. Los resultados obtenidos para H_2 y HF a partir de los diagramas de energía orbital molecular para moléculas diatómicas se pueden generalizar como sigue:

- Dos OA que interactúan dan lugar a dos OM. Cada uno de estos OM tiene diferente energía de las energías de los OA, a partir de los cuales se originan los OM. Una condición necesaria para que tenga lugar este desdoblamiento de los niveles de energía es que los OA tengan un solapamiento no nulo en la molécula.
- La energía de los OM que tienen la forma $\psi = |c_a|\phi_a + |c_b|\phi_b$, con **OA en fase**, es más baja que la del OA más bajo en $\Delta\varepsilon_+$. Este OM se denomina orbital enlazante. La energía del OM que tiene la forma $\psi = |c'_a|\phi_a - |c'_b|\phi_b$, con los **OA fuera de fase**, es más alta que el OA más alto en $\Delta\varepsilon_-$. Este OM se llama orbital antienlazante.
- El desdoblamiento de la energía $\Delta\varepsilon_+ + \Delta\varepsilon_-$ aumenta con el solapamiento S_{ab}. La desigualdad $|\Delta\varepsilon_+| < |\Delta\varepsilon_-|$ se satisface siempre.
- En el marco de la teoría OM simple que discutimos aquí, las energías $\Delta\varepsilon_+$ y $\Delta\varepsilon_-$ se pueden calcular a partir de H_{11}, H_{22}, H_{21} y S_{12}, como mostramos anteriormente.
- La contribución relativa de los dos OA en un OM se mide por la magnitud relativa de sus coeficientes. Estos coeficientes se pueden calcular a partir de la ecuaciones seculares. Si los dos OA que interactúan tienen la misma energía, sus coeficientes en el OM tienen la misma magnitud. Tienen el mismo signo en el orbital enlazante y signos opuestos en el orbital antienlazante. Este último enunciado también es cierto si los OA no tienen la misma energía. Si las energías OA no son iguales, la magnitud del coeficiente del OA más bajo es mayor en el orbital enlazante y más pequeño en el orbital antienlazante.
- En este modelo simple, la probabilidad de que el electrón descrito por el i-ésimo OM esté localizado en uno de los dos átomos es proporcional a $c_{ji}^2 + c_{ji}c_{ki}S_{jk}$ y $c_{ki}^2 + c_{ji}c_{ki}S_{jk}$. Estas probabilidades son iguales si las energía orbitales H_{jj} y H_{kk} son iguales. Si H_{jj} y H_{kk} no son iguales, la probabilidad de encontrar el electrón en el átomo con una energía OA menor (mayor energía de ionización) es más alta en el estado enlazante y más baja en el estado antienlazante.

Estos puntos usualmente bastan para dibujar diagramas de energía orbital molecular cualitativos para moléculas diatómicas, tales como el mostrado en la Figura 24.2.

Como se discutió anteriormente, es necesario para la formación de un enlace químico un solapamiento neto no nulo de los orbitales atómicos. La Figura 24.3 indica cómo varía el solapamiento con la distancia para los diferentes orbitales. El enlace molecular se sitúa en el eje . Mientras el solapamiento de dos orbitales s o dos p_x o p_y se maximiza cuando la distancia de enlace es cero, el solapamiento de un orbital s con un orbital p_z tiene su máximo valor a distancias internucleares grandes. No suponemos que un crecimiento en el solapamiento siempre da lugar a enlaces químicos más fuertes. Cuando los átomos están tan próximos entre sí que la repulsión electrón–electrón entre los **electrones de core** o la repulsión núcleo–núcleo se hace más importante que la deslocalización de los **electrones de valencia**, un aumento adicional del solapamiento desestabiliza el enlace.





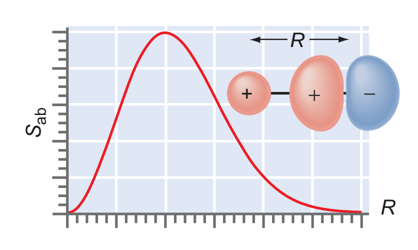


FIGURA 24.3
Variación del solapamiento con la distancia internuclear para los orbitales s y p.

24.4 Orbitales moleculares para moléculas diatómicas homonucleares

Es útil disponer de una descripción tcualitativa de la forma y extensión espacial de los orbitales moleculares para moléculas diatómicas. Siguiendo el mismo recorrido para pasar del átomo de H a los átomos polielectrónicos, construímos los OM para las moléculas polielectrónicas sobre la base de los estados excitados de la molécula de H_2^+. Estos OM son útiles para describir el enlace de las moléculas diatómicas homonucleares de la primera y segunda filas. Las moléculas diatómicas heteronuncleares se discuten en la Sección 24.7.

Todos los OM de las diatómicas homonucleares se pueden dividir en dos grupos, teniendo en cuenta dos **operaciones de simetría**. La primera de ellas es la rotación en torno al eje molecular. Si esta rotación deja inalterado el OM, no tiene nodos en este eje y el OM tiene **simetría σ**. En las moléculas diatómicas, la combinación de los OA s siempre produce OM σ. Si el OM tiene un plano nodal que contiene al eje molecular, el OM tiene simetría π. La combinación de los OA p_x o p_y siempre da lugar a OM π si tienen un plano nodal común. La segunda operación es la inversión a través del centro de la molécula. Situando el origen en el centro de la molécula, la inversión corresponde a $\sigma(x,y,z) \rightarrow \sigma(-x,-y,-z)$. Si esta operación deja inalterado el OM, tiene **simetría g**. Si $\sigma(x,y,z) = -\sigma(-x,-y,-z)$, el OM tiene **simetría u**.Todos los OM construídos usando los OA $n = 1$ y $n = 2$ tienen o bien σ o π y, o bien simetría g o u. En la Figura 24.4 se muestran los orbitales moleculares de simetría g y u para H_2^+. Nótese que $1\sigma_g$ y $1\pi_u$ son OM enlazantes, mientras que $1\sigma_u^*$ y $1\pi_g^*$ son OM antienlazantes.

Comúnmente se usan dos diferentes notaciones para describir los OM de las moléculas diatómicas homonucleares. En la primera, los OM se clasifican de acuerdo con la simetría y el incremento de energía. Por ejemplo, un orbital $2\sigma_g$ tiene la misma simetría, pero una energía más elevada que el orbital $1\sigma_g$. En la segunda notación, el entero que indica la energía relativa se ha omitido y se listan en su lugar los OA de los que se han

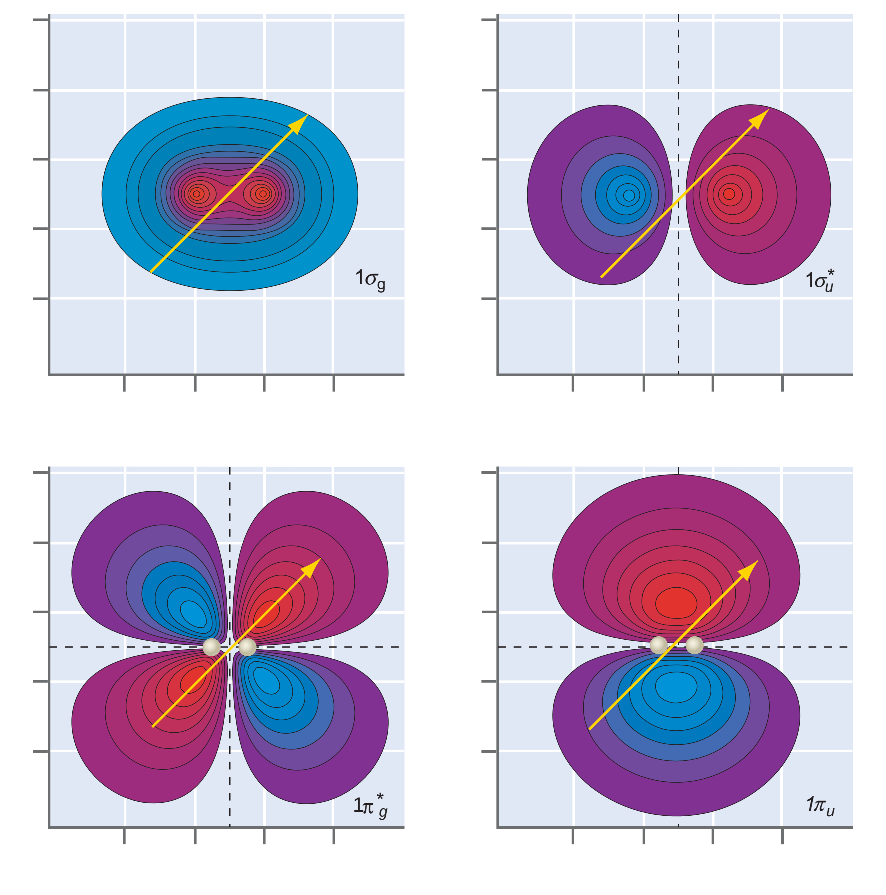


FIGURA 24.4
Las gráficas de contorno de varios orbitales enlazantes y antienlazantes de H_2^+. Los contornos rojo y azul corresponden a las amplitudes más positiva y menos positiva, respectivamente. Las flechas amarillas muestran la transformación $(x,y,z) \rightarrow (-x,-y,-z)$ para cada orbital. Si la amplitud de la función de onda bajo esta transformación cambia de signo tiene simetría u. Si permanece inalterada, tiene simetría g.

generado los OM. Por ejemplo, el OM $\sigma_g(2s)$ tiene una energía más elevada que el OM $\sigma_g(1s)$. El superíndice * se usa para designar los orbitales antienlazantes. Se pueden generar dos tipos de OM a partir de los OA $2p$. Si el eje del orbital $2p$ se sitúa en el eje intermolecular (por convenio el eje z), se genera un OM σ. Este orbital molecular específico se denomina orbital $3\sigma_u$ o $\sigma_u(2p_z)$. Combinando los orbitales $2p_x$ (o $2p_y$) de cada átomo obtenemos un orbital molecular π debido a que el OM tiene un plano nodal que contiene al eje molecular. Estos OM son degenerados en energía y se denominan OM $1\pi_u$ o $\pi_u(2p_x)$ y $\pi_u(2p_y)$.

En principio, cuando se construyen los OM tomamos combinaciones lineales de todas las funciones de base de la misma simetría (bien σ o π). Sin embargo, un criterio adicional, basado en las energías orbitales, reduce el número de los OA para los que c_{ij} es significativamente diferente de cero en este modelo cualitativo. Si las energías orbitales difieren mucho, los OA de la misma simetría se mezclan poco. Por ejemplo, en nuestro nivel de discusión se puede despreciar la mezcla de los OA $1s$ y $2s$ para las diatómicas homonucleares de la segunda fila. Sin embargo, para estas mismas moléculas, los OA $2s$ y $2p_z$ tienen ambos simetría σ y se mezclarán si sus energías no son mut distintas. Debido a que la diferencia de energía entre los orbitales atómicos $2s$ y $2p_z$ aumenta en la secuencia Li → F, la **mezcla** *s–p* decrece para las diatómicas de la segunda fila en el orden Li_2, B_2, . . . , O_2, F_2. Es útil pensar en la formación de los OM de estas moléculas, como un proceso en dos etapas. Primero creamos los OM separados, a partir de los OA $2s$ y $2p$ y subsecuentemente se combinan los OM de la misma simetría para crear nuevos OM que incluyen mezcla *s–p*.

¿Son igualmente importantes las contibuciones de los OA *s* y *p* a los OM que presentan mezcla *s-p*? La respuesta es no, porque como discutimos en la Sección 24.3, el OA más próximo en energía al OM resultante tiene el coeficiente más grande c_{ij} en $\sigma_j(1) = \sum_i c_{ij}\phi_i(1)$. Por tanto, el OA $2s$ es el que más contribuye al OM 2σ debido a que la energía OM es más próxima a la energía orbital $2s$ que a la $2p$. Aplicando el mismo razonamiento, el orbital atómico $2p_z$ es la mayor contribución al OM 3σ. Los OM usados para describir el enlace químico de las moléculas diatómicas homonucleares de la primera y segunda filas se muestran en la Tabla 24.1. El OA que más contribuye al OM se muestra en la última columna y el que menos contribuye se muestra entre paréntesis. Para las secuencia de moléculas $H_2 \rightarrow N_2$, la energía orbital calculada usando el método de Hartree-Fock aumenta en la secuencia $1\sigma_g < 1\sigma_u^* < 2\sigma_g < 2\sigma_u^* < 1\pi_u < 3\sigma_g < 1\pi_g^* < 3_u^*$. Moviéndonos a lo largo de la Tabla periódica hacia el O_2 y F_2, el orden relativo de los OM $1\pi_u$ y $3\sigma_g$ cambia. Nótese que las cuatro primeras energías OM siguen la secuencia de los OA, pero las energías de los OM σ y π generadas a partir de los OA $2p$ tienen energías diferentes.

Es útil comprender la extensión espacial de estos OM. La Figura 24.5 muestra gráficas de contorno de los primeros OM H_2^+, incluyendo sólo el mayor OA en cada caso (no hay mezcla *s-p*). El exponente orbital no se han optimizado y $\zeta = 1$ para todos los OA. La inclusión del menor OA en los OM $2\sigma_g$, $2\sigma_u^*$, $3\sigma_g$ y $3\sigma_u^*$ altera las gráficas de la Figura 24.5 a un nivel menor más que a uno mayor.

TABLA 24.1

Orbitales moleculares usados para describir el enlace químico en moléculas diatómicas homonucleares

Designación OM	Alternativa	Carácter	Orbitales atómicos
$1\sigma_g$	$\sigma_g(1s)$	Enlazante	$1s$
$1\sigma_u^*$	$\sigma_u^*(1s)$	Antienlazante	$1s$
$2\sigma_g$	$\sigma_g(2s)$	Enlazante	$2s$ ($2p_z$)
$2\sigma_u^*$	$\sigma_u^*(2s)$	Antienlazante	$2s$ ($2p_z$)
$3\sigma_g$	$\sigma_g(2p_z)$	Enlazante	$2p_z$ ($2s$)
$3\sigma_u^*$	$\sigma_u^*(2p_z)$	Antienlazante	$2p_z$ ($2s$)
$1\pi_u$	$\pi_u(2p_x, 2p_y)$	Enlazante	$2p_x$,$2p_y$
$1\pi_g^*$	$\pi_g^*(2p_x, 2p_y)$	Antienlazante	$2p_x$,$2p_y$

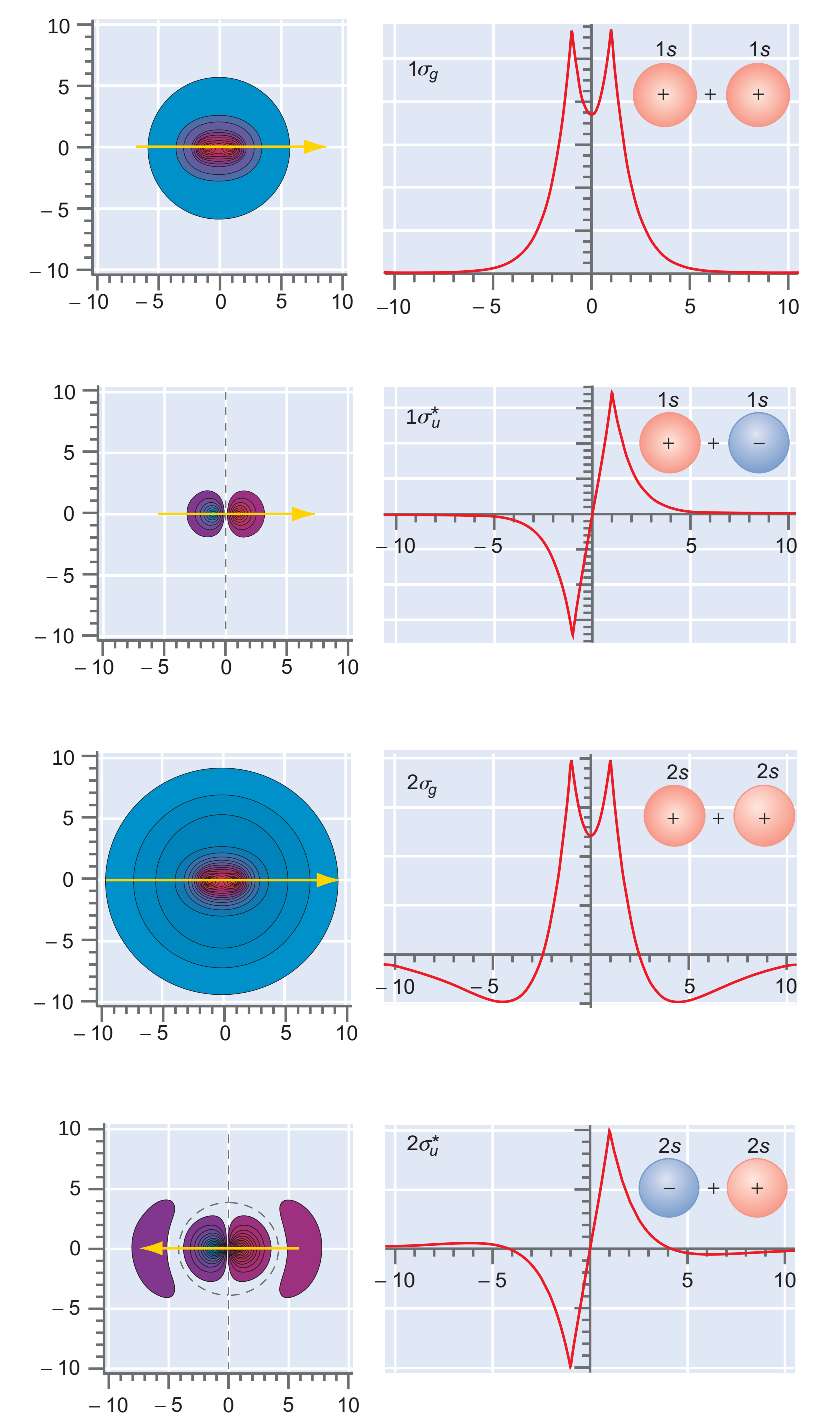
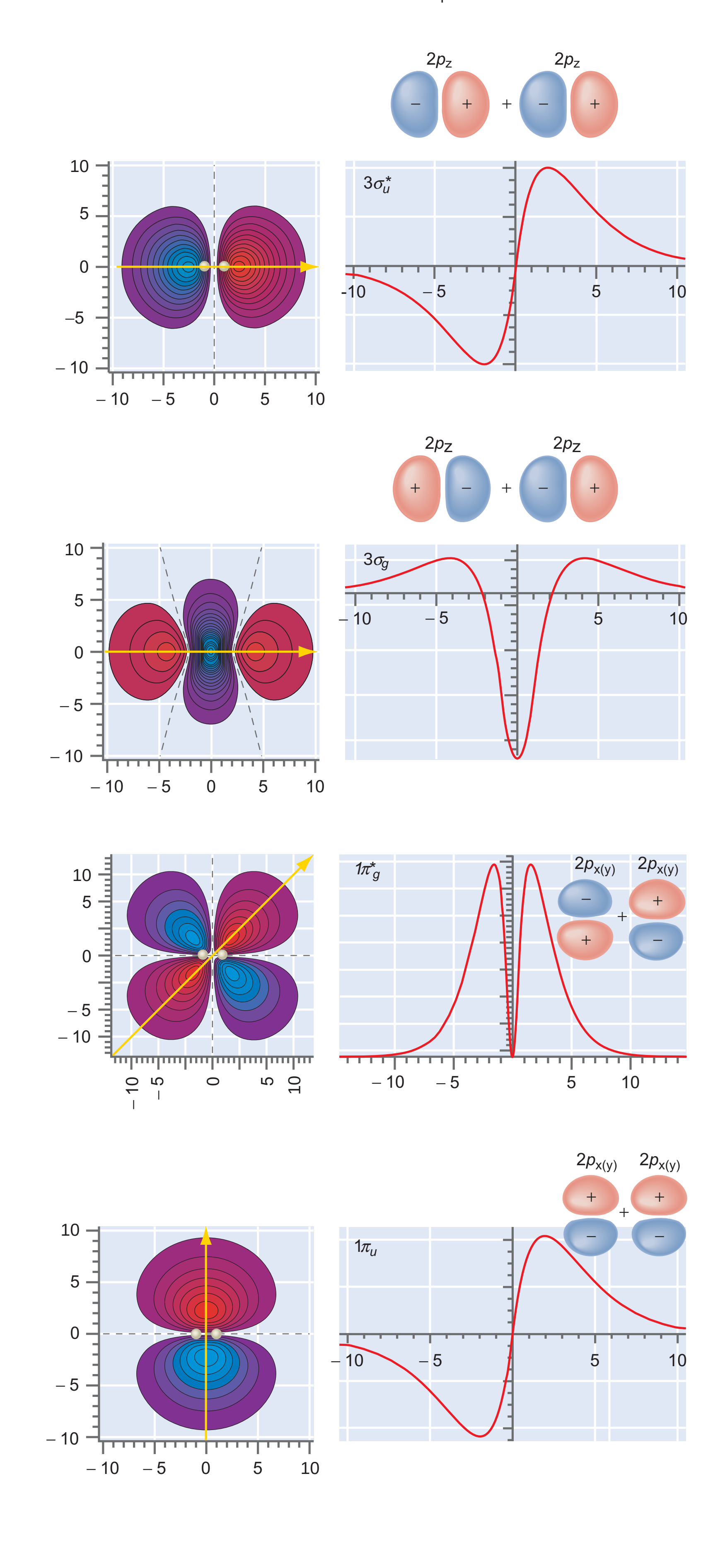
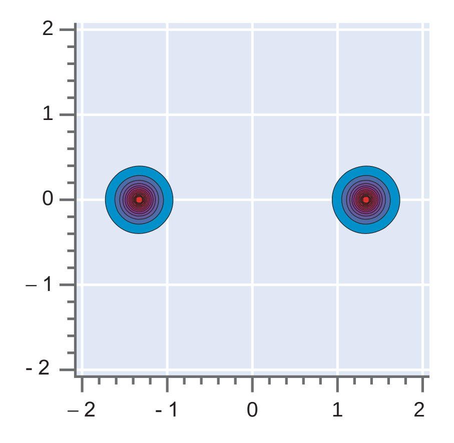


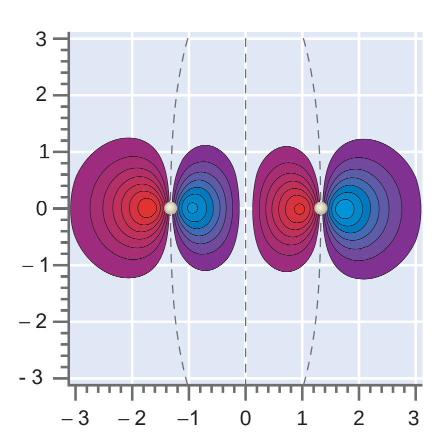
FIGURA 24.5
OM basados en los estados fundamental y excitados para H_2^+ generado a partir de los orbitales atómicos 1*s*, 2*s* y 2*p*. Los gráficos de contorno se muestran a la izquierda y se muestra a la derecha la línea que se barre a lo largo del recorrido indicado por la flecha amarilla. Los contornos rojo y azul corresponden a las amplitudes más positiva y menos positiva, respectivamente. Las líneas y curvas de trazos indican las superficies nodales. Las longitudes están en unidades de a_0 y $R_e = 2.00\ a_0$.

Vamos a discutir a continuación los hechos más imporatantes de estas representaciones. Como se podría esperar, el orbital $1\sigma_g$ no tiene nodos, mientras el orbital $2\sigma_g$ tiene una superficie nodal y el orbital $3\sigma_g$ tiene dos superficies nodales. Todos los orbitales σ_u tienen un plano nodal perpendicular al eje internuclear. Los orbitales π tienen un plano nodal que contiene al eje internuclear. La amplitud de todos los OM antienlazantes σ es cero en el eje internuclear a mitad de la distancia entre los átomos. Esto significa que será pequeña la densidad de probabilidad para encontrar electrones en esta región. Los orbitales $1\sigma_u^*$ y $3\sigma_u^*$ tienen un plano nodal

FIGURA 24.5
(Continúa)







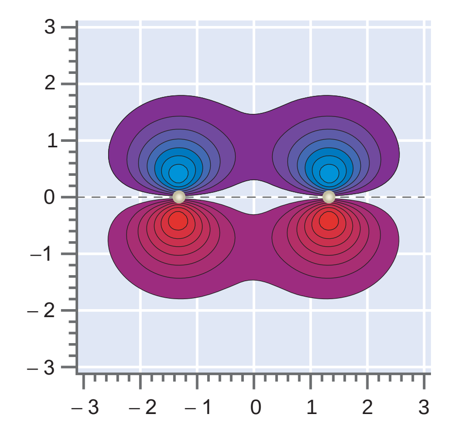


FIGURA 24.6
Gráficos de contorno de los OM $1\sigma_g$ (arriba), $3\sigma_u^*$ (centro) y $1\pi_u$ (abajo) H_2^+ con valores apropiados de ζ para el F_2. Los contornos rojo y azul corresponden a las amplitudes más positiva y menos positiva, respectivamente. Las líneas de trazos indican superficies nodales. Los círculos claros indican la posición de los núcleos. Las longitudes están en unidades de a_0 y $R_e = 2.66\ a_0$.

y el orbital $2\sigma_u^*$ tiene un plano nodal y una superficie nodal. El orbital $1\pi_u$ no tiene más plano nodal más que el eje internuclear, mientras el orbital $1\pi_g$ tiene un plano nodal en la región del enlace.

Nótese que los OM obtenidos a partir de los OA con $n = 1$ no se extienden lejos de los núcleos como los OM obtenidos a partir de los OA con $n = 2$. En otras palabras, los electrones que ocupan los OM de valencia tienen más probabilidad de solapar con sus contrapartes en la otras moléculas, que los electrones de los OM del core. Este hecho es importante para comprender qué electrones participan en la formación de los enlaces en las moléculas, asi como para comprender las reacciones entre las moléculas. En la Figura 24.5 se muestra que los OM son específicos de H_2^+ y se han calculado usando $R = 2.00\ a_0$ y $\zeta = 1$. La forma detallada de estos OM varía de una molécula a otra y depende en primer lugar de la carga nuclear efectiva, ζ y la longitud de enlace. Podemos obtener una idea cualitativa de que los OM se parecen a los de otras moléculas usando los OM H_2^+ con la carga nuclear efectiva obtenida a partir de los cálculos Hartree-Fock para la molécula de interés.

Por ejemplo, la longitud de enlace para F_2 es ~35% mayor que para H_2^+ y $\zeta = 8.65$ y 5.1 para los orbitales 1*s* y 2*p*, respectivamente. Como $\zeta > 1$, la amplitud de los OA del flúor cae mucho más rápido con la distancia al núcleo que en el caso de la molécula de H_2^+. La Figura 24.6 muestra los OM $1\sigma_g$, $3\sigma_u^*$ y $1\pi_u$ para esos valores de ζ generados usando los OA de H_2^+. Nótese cuanto más compactos son los OA y los OM comparados con $\zeta = 1$. Es muy pequeño el solapamiento entre los orbitales 1*s* empleado para generar el OM de energía más baja en el F_2. Por esta razón, los electrones de este OM no efectúan una contribución importante al enlace químico en el F_2. Nótese también que el orbital $3\sigma_u^*$ para el F_2 presenta tres superficies nodales entre los átomos, en lugar de un nodo como se muestra en la Figura 24.5 para $\zeta = 1$. A diferencia del OM $1\pi_u$ para H_2^+, el OM del F_2 $1\pi_u$ muestra distintas contribuciones de cada átomo, debido a que la amplitud de los OA 2*p* cae rápidamente a lo largo del eje internuclear. Sin embargo, aparte de estas diferencias, los hechos generales mostrados en la Figura 24.5 son comunes a los OM de todas las moléculas diatómicas homonucleares de la primera y segunda filas.

24.5 Estructura electrónica de moléculas polielectrónicas

Se ha introducido un marco de orbitales moleculares, basado en los orbitales H_2^+, que se puede usar para moléculas diatómicas polielectrónicas. Al discutir los átomos polielectrónicos, es útil el concepto de configuración para describir su estructura electrónica y vamos a discutir a continuación el concepto de configuración molecular. Una configuración molecular se obtiene poniendo dos electrones en cada orbital molecular, en orden de energía orbital creciente, hasta que se acomoden todos los electrones. Si la degeneración de un nivel de energía es mayor que uno, se cumple la primera regla de Hund y los electrones se sitúan en el OM de forma tal que se maximice el número total de electrones desapareados.

Primero discutimos las configuraciones moleculares de H_2 y He_2. Los diagramas de orbitales moleculares de la Figura 24.7 muestran el número y espín de los electrones en lugar de la magnitud y signo de los coeficientes de los OA, como ocurre en la Figura 24.2. ¿Qué se puede decir sobre la magnitud y signo de los coeficientes de los OA para cada uno de los cuatro OM de la Figura 24.7?

En la base mínima, sólo hay que considerar los orbitales atómicos 1*s* para generar los orbitales moleculares del H_2 y He_2. La interacción de los orbitales 1*s* de cada átomo da lugar a OM enlazante y antienlazante, como se muestra esquemáticamente en la Figura 24.7. Cada OM puede contener dos electrones de espín opuesto. Las configuraciones del H_2 y He_2 son $(1\sigma_g)^2$ y $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2$, respectivamente. Tomaremos dos precauciones para la interpretación de los diagramas de energía de orbitales moleculares. En primer lugar, al igual que en los átomos polielectrónicos, la energía total de una molécula polielectrónica no es la suma de las energías orbitales de los OM. Por tanto, no siempre es válido sacar conclusiones sobre la estabilidad o fuerza del enlace de una molécula sólo sobre la base del diagrama de energía orbital. En segundo lugar, los tér-

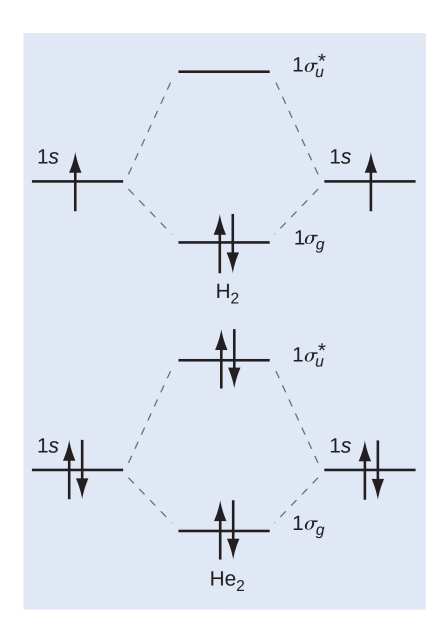


FIGURA 24.7
Energías atómicas, orbitales moleculares y ocupación en el H_2 y He_2. Las flechas apuntando hacia arriba y hacia abajo indican los espines α y β. El desdoblamiento de energía entre los niveles OM no está a escala.

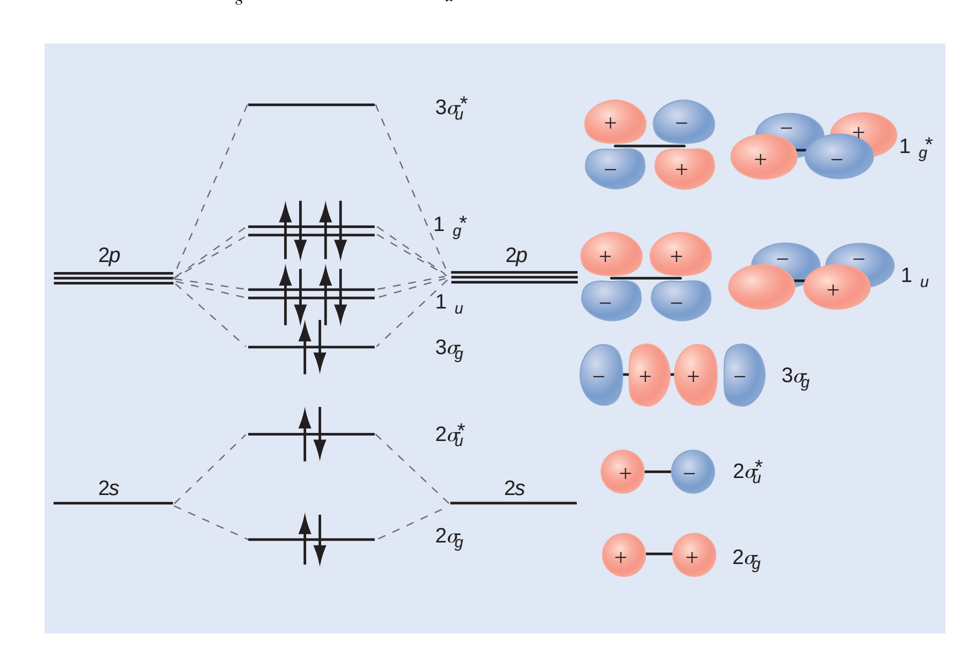
minos enlazante y antienlazante dan información sobre los signos relativos de los coeficientes de los OA en los OM, pero no expresa cuando el electrón está enlazado a una molécula. La energía total de cualquier molécula estable disminuye añadiendo electrones a cualquier orbital para el que la energía es menor que cero. Por ejemplo, O_3^- es una especie estable comparada con O_2 y un electrón en el infinito, incluso situando el electrón en un OM antienlazante del O_3^-.

Para el H_2, ambos electrones están en el OM $1\sigma_g$, que es más bajo en energía que los OA 1*s*. Los cálculos muestran que la energía del OM $1\sigma_g$ es menor que cero y que la energía del OM $1\sigma_u^*$ es mayor que cero. En este caso, la energía total disminuye poniendo electrones en el orbital $1\sigma_g$ y aumenta de nuevo si los electrones se ponen en el orbital $1\sigma_u^*$. En el modelo OM, el He_2 tiene dos electrones en cada uno de los orbitales $1\sigma_g$ y $1\sigma_u^*$. Debido a que la energía del orbital $1\sigma_u^*$ es mayor que cero, el He_2 no es una molécula estable en este modelo. De hecho, el He_2 sólo es estable por debajo de ~5 K como resultado de una interacción de van der Waal muy débil, en lugar de formar un enlace químico.

Los ejemplos precedentes usan un único orbital 1*s* en cada átomo para formar orbitales moleculares. Ahora discutimos las moléculas de F_2 y N_2, que tienen electrones de valencia *s* y *p*. En primer lugar, consideremos el F_2 para el que la mezcla *s–p* se puede despreciar, porque el OA 2*s* se sitúa a 21.6 eV por debajo del OA 2*p*. La configuración del F_2 es $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2\,(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_g^*)^2(1\pi_g^*)^2$. Para esta molécula, el OM 2σ está muy bien descrito por un único OA 2*s* en cada átomo y el OM 3σ está muy bien descrito por un único OA $2p_z$ en cada átomo. La Figura 24.8 muestra un diagrama de energía orbital molecular del F_2. Debido a que los OA $2p_x$ y $2p_y$ tienen entre si y con los OA *s* un solapamiento nulo, cada uno de los orbitales moleculares doblemente degenerados $1\pi_u$ y $1\pi_g^*$ provienen de un único OA en cada átomo.

Para el N_2,la configuración es $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(3\sigma_g)^2$. El OA 2*s* se sitúa por debajo del OA 2*p* sólo 12.4 eV y en comparación con el F_2, la mezcla *s-p* no es despreciable. Por tanto, los OM 2σ y 3σ tienen contribuciones significativas de los OA 2*s* y $2p_z$. En la Figura 24.9 se muestra un diagrama de energía orbital molecular para el N_2. Nótese que la mezcla ha cambiado algo la forma de los OM 2σ y 3σ del N_2 con respecto a los OM del F_2. El OM $2\sigma_g$ tiene más carácter enlazante, porque la probabilidad de encontrar el electrón entre los átomos es más elevada que lo es sin la mezcla *s–p*. Aplicando el mismo razonamiento, el OM $2\sigma_u^*$ es menos antienlazante y el OM $3\sigma_g$ es menos enlazante en el N_2 comparado con el F_2. A partir del solapamiento de los OA podemos ver que el triple enlace del N_2 proviene de la ocupación electrónica del $3\sigma_g$ y el par de OM $1\pi_u$.

FIGURA 24.8
Diagrama de energía OM esquemático para los electrones de valencia de F_2. Se muestran los orbitales degenerados *p* y π ligeramente desplazados en energía. Las contribuciones de los orbitales atómicos dominantes en los OM se indican con líneas continuas. Se han despreciado contribuciones menores debidas a la mezcla *s–p*. Los OM se describen esquemáticamente a la derecha de la figura. Los OM $1\sigma_g$ y $1\sigma_u^*$ no se muestran.



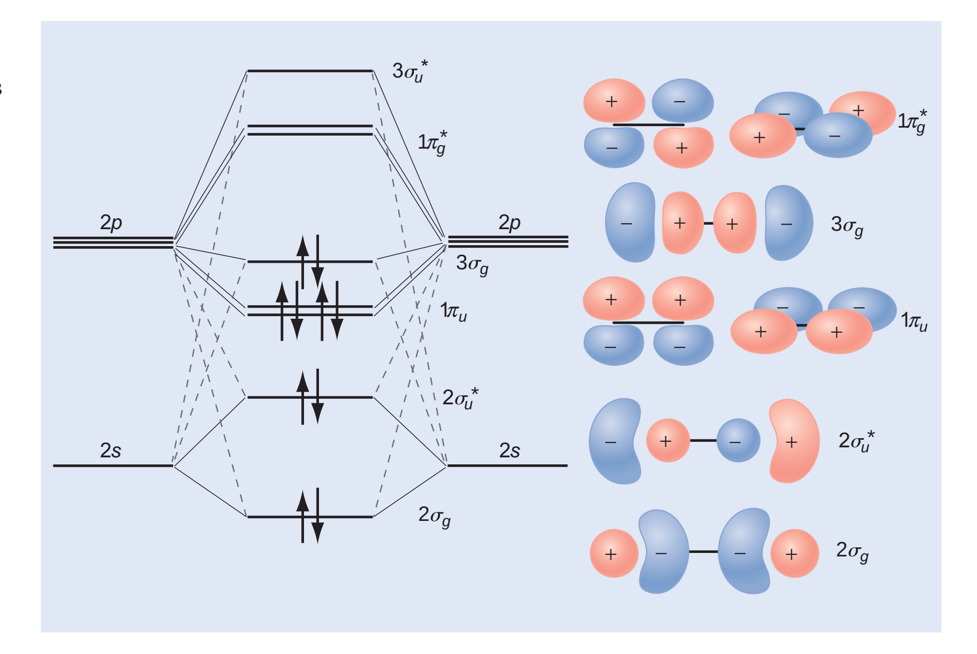


FIGURA 24.9 Diagrama de energía OM esquemático para los electrones de valencia del N_2. Los orbitales degenerados p y π se muestran ligeramente desplazados en energía. Las contribuciones OA dominantes de los OM se muestran en líneas continuas. Las contribuciones más pequeñas que provienen de la mezcla *s–p* se muestran mediante líneas de trazos. Los OM se describen esquemáticamente a la derecha de la figura. No se muestran los OM $1\sigma_g$ y $1\sigma_u^*$.

Sobre la base de esta discusión de H_2, He_2, N_2 y F_2, se extiende el formalismo OM a todas las moléculas diatómicas homonucleares de la primera y segunda filas. Después de establecer las energías relativas de los orbitales moleculares a partir de cálculos numéricos, los OM se llenan en la secuencia de energía creciente y se puede predecir el número de electrones desapareados de cada molécula. Los resultados para la segunda fila se muestran en la Figura 24.10. Usando la primera regla de Hund, vemos que en B_2 y O_2 se predice que tienen dos electrones desapareados; por tanto, estas moléculas tendrán un momento magnético neto (son paramagnéticas), mientras que todas las demás diatómicas homonucleares tendrán un momento magnético cero (son diamagnéticas). Estas predicciones están en buen acuerdo con las medidas experimentales, lo que proporciona un soporte importante de la validez del modelo OM.

La Figura 24.10 muestra que la energía de los orbitales moleculares tiende a decrecer al aumentar el número atómico en la serie. Esto proviene del aumento de ζ al recorrer la tabla periódica. Una mayor carga nuclear efectiva y un menor tamaño atómico da

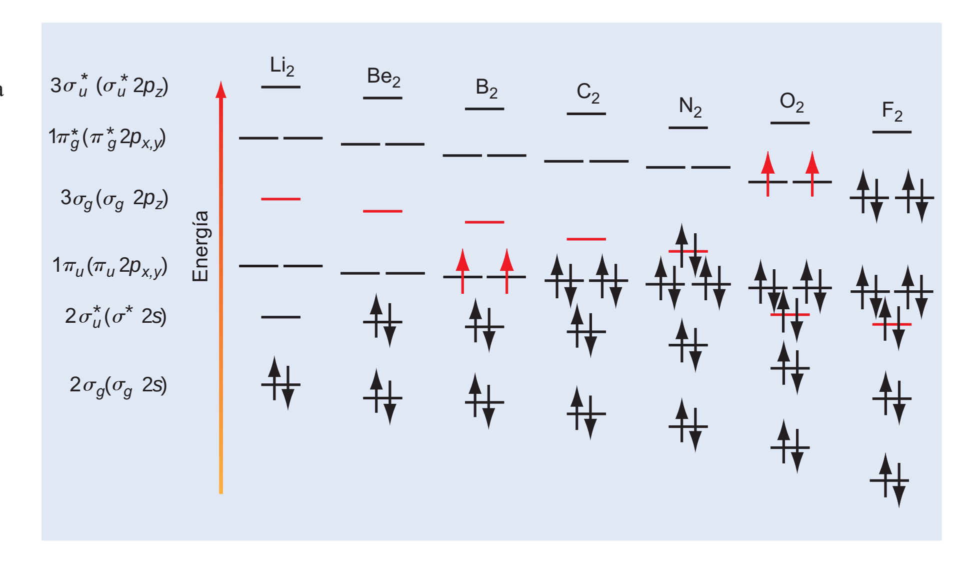


FIGURA 24.10 Niveles de energía orbital molecular relativos para las diatómicas de la segunda fila (no están a escala). Se dan ambas notaciones para los orbitales moleculares. Los orbitales $1\sigma_g$ (σ_g 1*s*) y $1\sigma_u^*$(σ_u^*1*s*) se sitúan en valores de energía mucho menores y no se muestran. (No están a escala.)

lugar a una energía OA más baja, que a su vez da lugar a una energía OM más baja. Sin embargo, la energía del orbital $3\sigma_g$ disminuye más rápidamente a lo largo de esta serie que la del orbital $1\pi_u$. Esto ocurre porque el grado de mezcla *s–p* disminuye cuando se pasa del Li_2 al F_2. Debido a que los OA $2p_x$ y $2p_y$ no se mezclan con el OA $2s$, la energía del orbital $1\pi_u$ permanece esencialmente constante al recorrer esta serie. En consecuencia, tiene lugar una inversión en el orden de las energías orbitales moleculares entre los orbitales $1\pi_u$ y $3\sigma_g$ para el O_2 y F_2 con relación a las otras moléculas de esta serie.

24.6 Orden de enlace, energía de enlace y longitud de enlace

La teoría orbital molecular ha demostrado su potencia predictiva al proporcionar una explicación del momento magnético neto observado en B_2 y O_2 y la ausencia de un momento magnético neto en las demás moléculas diatómicas de la segunda fila. Ahora mostramos que la teoría también puede proporcionar una explicación de las tendencias de la energía de enlace y la constante de fuerza vibracional de estas moléculas. La Figura 24.11 muestra los datos de estos observables para la serie $H_2 \rightarrow Ne_2$. Cuando crece el número de electrones en la molécula diatómica, la energía de

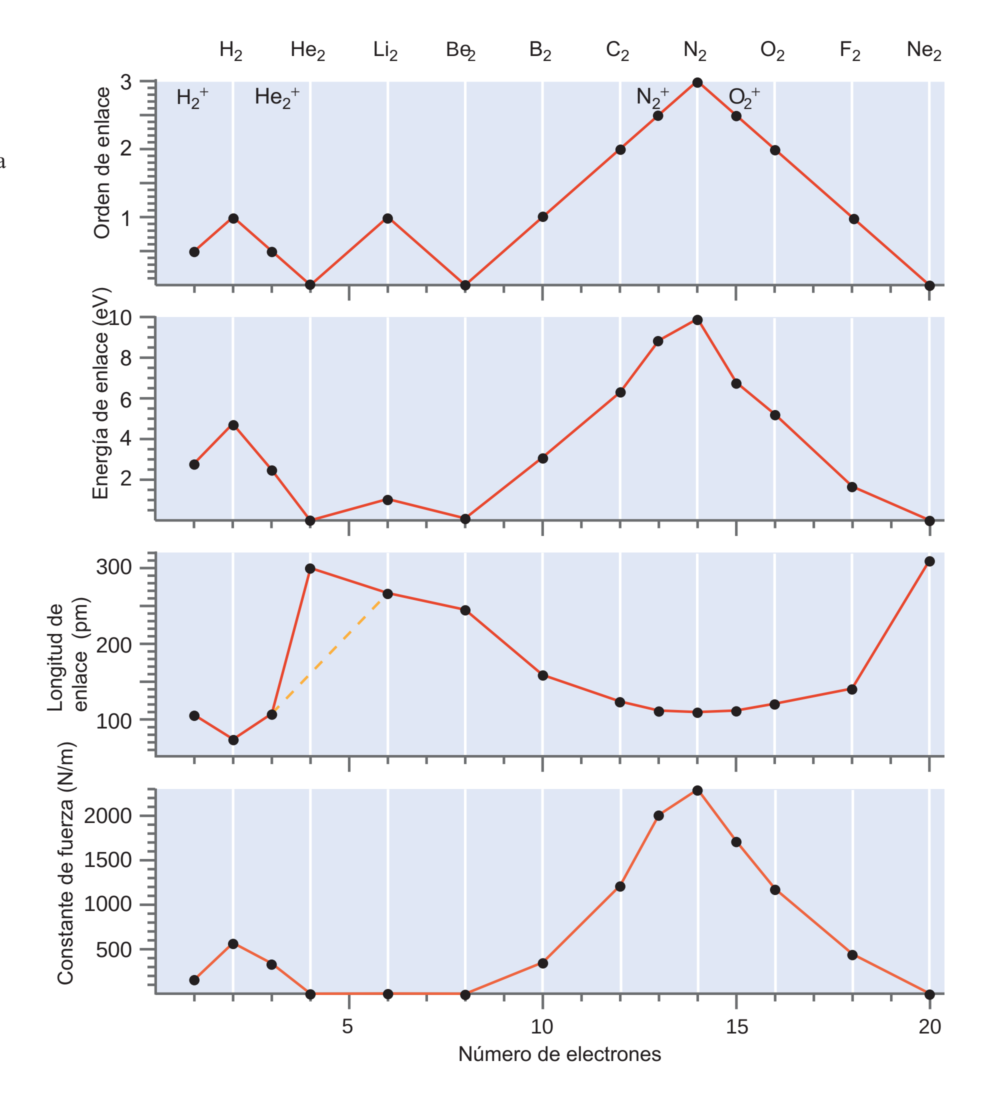


FIGURA 24.11 Energía de enlace, longitud de enlace y constante de fuerza vibracional de las 10 primeras moléculas diatomicas en función del número de electrones de la molécula. La parte superior muestra el orden de enlace calculado para estas moléculas. La línea de trazos indica la dependencia de la longitud de enlace con el número de electrones si se omite el dato puntual de He_2.

enlace tiene un máximo pronunciado para N_2 y un máximo más pequeño para el H_2. La constante de fuerza vibracional k muestra la misma tendencia. La longitud de enlace aumenta conforme la energía de enlace y la constante de fuerza decrece en la serie $Be_2 \rightarrow N_2$, pero muestra una tendencia más complicada para las moléculas más ligeras. Todos estos datos se pueden explicar cualitativamente usando la teoría de orbitales moleculares.

Consideremos la combinación de dos orbitales atómicos para crear dos orbitales moleculares en H_2 y He_2. Por simplicidad, suponemos que la energía total de las moléculas se puede aproximar por la suma de las energías orbitales. Debido a que la energía orbital es menor en energía que la de los orbitales atómicos a partir de los cuales se crearon, si ponemos los electrones en un orbital enlazante tiene lugar una disminución de la energía con respecto a los átomos. Esto hace que la molécula sea más estable que los átomos separados, lo cual es característico de un enlace químico. Similarmente, poniendo dos electrones en cada uno de los orbitales enlazante y antienlazante da lugar una energía total que es ligeramente mayor que la de los átomos separados. Por tanto, la molécula es inestable con respecto a la disociación en dos átomos. Este resultado sugiere que la formación de un enlace estable requiere más electrones en orbitales enlazantes que en antienlazantes. Introducimos el concepto de **orden de enlace**, que se define como

$$\text{Orden de enlace} = 1/2[\text{electrones enlazantes}) - (\text{electrones antienlazantes})]$$

Esperamos que la energía de enlace sea más pequeña para un orden de enlace cero y aumente con el incremento del orden de enlace. Como se muestra en la Figura 24.11, el orden de enlace muestra la misma tendencia que las energías de enlace. Con la excepción de Li_2, el orden de enlace lo sigue muy bien la constante de fuerza. De nuevo, podemos explicar los datos asociando un enlace muy rígido con un orden de enlace elevado. Esta concordancia es un buen ejemplo de cómo un modelo llega a ser validado y útil cuando proporciona una explicación de las diferentes series de datos experimentales.

La relación entre longitud de enlace y número de electrones de una molécula es un poco más complicada. Para un radio atómico dado, se espera que la longitud de enlace varíe inversamente con el orden de enlace. Esta tendencia se sigue, aproximadamente, en la serie $Be_2 \rightarrow N_2$ en la que los radios atómicos no son constantes, sino que disminuyen constantemente. La tendencia no se sigue desde He_2 a Li_2 porque el electrón de valencia en el Li está en el OA 2s en lugar de en el 1s. La correlación entre orden de enlace y longitud de enlace también se rompe para el He_2 porque los átomos no están, realmente, enlazados químicamente. Al hacer balance, la tendencia mostrada en las Figuras 24.10 y 24.11 proporciona un soporte significativo de los conceptos subrayados por la teoría de orbitales moleculares.

PROBLEMA EJEMPLO 24.2

Disponga lo siguiente en términos de energía de enlace y longitud de enlace crecientes sobre la base de sus órdenes de enlace: N_2^+, N_2, N_2^- y N_2^{2-}.

Solución

Las configuraciones del estado fundamental para estas especies son

$$N_2^+ : (1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(3\sigma_g)^1$$

$$N_2 : (1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(3\sigma_g)^2$$

$$N_2^- : (1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_g^*)^1$$

$$N_2^{-2} : (1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_g^*)^1(1\pi_g^*)^1$$

En esta serie, el orden de enlace es 2.5, 3, 2.5 y 2. Por tanto, se predice que la energía de enlace sigue el orden $N_2 > N_2^+$, $N_2^- > N_2^{2-}$ usando solamente el orden de enlace. Sin embargo, debido al electrón extra del OM antienlazante $1\pi_g^*$, la energía de enlace de N_2^- será menor que en N_2^+. Debido a que las longitudes de enlace decrecen conforme la fuerza de enlace aumenta, la longitud sigue el orden opuesto.

En lo que hemos aprendido sobre las moléculas diatómicas homonucleares se soportan varios conceptos importantes. Combinando los orbitales atómicos de cada átomo para formar los orbitales moleculares se proporciona una vía para comprender las **configuraciones electrónicas** de las moléculas. Pese a que incluyendo muchos OA en cada átomo (esto es, usando una base grande) se mejorará la precisión de los orbitales moleculares y las energías orbitales, usando la base mínima se pueden predecir tendencias importantes. La simetría de los orbitales moleculares es importante para predecir cuando contribuyen a un orbital molecular dado. Los orbitales moleculares originados en los orbitales atómicos *s* y *p* son del tipo σ o π y, para una molécula diatómica homonuclear, tienen simetría *u* o *g*. El concepto de orden de enlace nos permite comprender por qué He_2, Be_2 y Ne_2 no son estables y por qué el enlace en el N_2 es tan fuerte.

24.7 Moléculas diatómicas heteronucleares

Aparecen nuevos objetivos cuando consideramos la formación del enlace químico en las moléculas diatómicas heteronucleares. Como se discute en la Sección 24.2 para el caso de la interacción de dos orbitales de diferentes energías, los coeficientes de los orbitales atómicos en el OM tienen magnitudes diferentes. En el OM enlazante, el coeficiente del OA de energía más baja es mayor que el OA de energía más alta. Lo contrario es cierto para el OM antienlazante. Los coeficientes tienen el mismo signo en el orbital enlazante y signos opuestos en el orbital antienlazante. Debido a que los dos átomos son diferentes, las simetrias *u* y *g* no se aplican (la inversión intercambia los núcleos). Por tanto, los OM de una molécula diatómica heteronuclear están numerados de forma diferente a lo indicado aquí para el orden de la energía mostrada en las moléculas de $Li_2 - N_2$:

Homonuclear	$1\sigma_g$	$1\sigma_u^*$	$2\sigma_g$	$2\sigma_u^*$	$1\pi_u$	$3\sigma_g$	$1\pi_g^*$	$3\sigma_u^*$	....
Heteronuclear	1σ	2σ	3σ	4σ	1π	5σ	2π	6σ	....

Sin embargo, el OM todavía tendrá simetría σ o π. El símbolo * se añade usualmente a los OM de la molécula heteronuclear para indicar un OM antienlazante, como se muestra para el HF en la Figura 24.12

Para ilustrar las diferencias entre las moléculas diatómicas homonucleares y heteronucleares, consideremos HF. La base incluye el orbital atómico 1*s* del H y los orbitales 2*s* y 2*p* de F. El diagrama de energía orbital molecular para HF se muestra en la Figura 24.12. Los OA de los dos átomos que dan lugar a los OM se muestran en la dere-

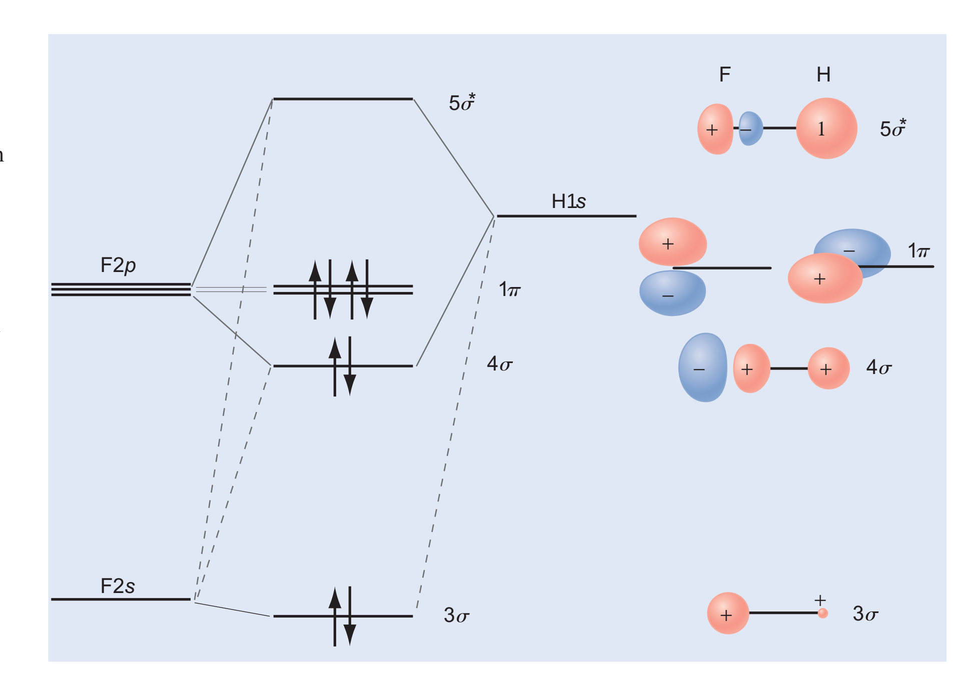


FIGURA 24.12
Diagrama de energía esquemático mostrando la relación entre los niveles de energía orbital molecular para los electrones de valencia de HF. Se muestran los orbitales degenerados *p* y π ligeramente desplazados en energía. Las contribuciones de los orbitales atómicos dominantes a los OM se muestran mediante líneas continuas. Las contribuciones más pequeñas se muestran mediante líneas de trazos. Los OM se describen en la parte la derecha de la figura.

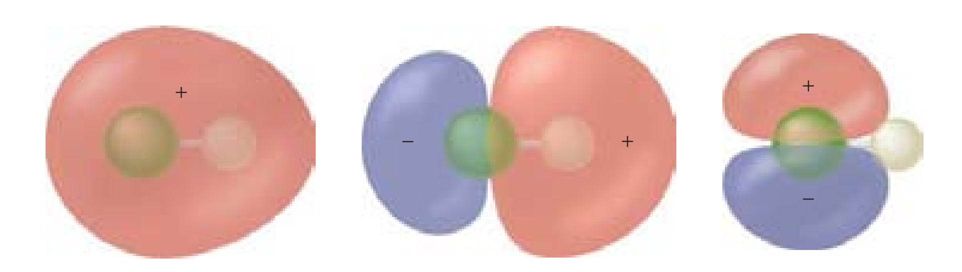


FIGURA 24.13
De izquierda a derecha, los OM 3σ, 4σ y 1π de HF .

cha del diagrama, con el tamaño del orbital proporcional a sus coeficientes en el OM. Los electrones $2s$ están casi completamente localizados en el átomo de F. Los electrones 1π están completamente localizados en el átomo de F porque los orbitales $2p_x$ y $2p_y$ del F tienen un solapamiento nulo con el orbital $1s$ de H. Los electrones localizados en un único átomo se denominan electrones no-enlazantes. La mezcla de s y p en los OM 4σ y $5\sigma^*$ cambia un poco la distribución electrónica de la molécula de HF cuando se compara con una molécula diatómica homonuclear. El OM 4σ adquiere más carácter antienlazante y el OM $5\sigma^*$ toma un carácter más enlazante. Nótese que el orden de enlace total es uno, debido a que el OM 3σestá muy localizado en el átomo de F, el OM 4σ no es totalmente enlazante y los OM 1π están completamente localizados en el átomo de F. El diagrama de energía OM describe los OM en términos de sus OA constituyentes. En la Figura 24.13 se muestran los OM 2 a 4 obtenidos formando la suma $\sigma_j(1) = \sum_i c_{ij}\phi_i(1)$.

Como se discute en la Sección 24.2, los cuadrados de los coeficientes de los OA H$1s$ y F$2p_z$ están muy relacionados con las probabilidades de encontrar el electrón en H y F, respectivamente. Los cálculos Hartree-Fock usando base mínima sugieren que la carga del átomo de H es1 0.51 y y la del átomo de F es 20.51. A mayor diferencia entre los coeficientes, más grande es el momento dipolar de la molécula. Esto se puede concluir de nuestra discusión de los resultados presentados en la Figura 24.1. Estas cargas calculadas dan lugar a un momento dipolar de 2.24 Debye (1 Debye = 3.34×10^{-30} C m), que está en razonbale acuerdo con el valor experimental de 1.91 Debye. Como es de esperar, en el orbital enlazante la densidad electrónica es mucho mayor en el flúor que es más electronegativo que en el hidrógeno. Sin embargo, en el orbital antienlazante $3\sigma^*$ se invierte esta polaridad. Cómo veremos en los Problemas del final del capítulo, el momento dipolar estimado es más pequeño en el estado excitado que en el estado fundamental.

SUPLEMENTO

24.8 Potencial electrostático molecular

Como se discutió en la Sección 24.3, la carga sobre un átomo en una molécula no es un observable mecanocuántico y, consecuentemente, las cargas atómicas se asignan univocamente. Sin embargo, sabemos que la carga del electrón no está uniformemente distribuida en una molécula polar. Por ejemplo, la región en torno al átomo de oxígeno en el H_2O tiene una carga negativa neta, mientras que la región en torno a los átomos de hidrógeno tienen una carga positiva neta. ¿Cómo puede discutirse esta distribución de carga no uniforme sin asignar cargas a los átomos en la molécula? Para hacer eso, introducimos el **potencial electrostático molecular**. Este potencial se puede calcular a partir de la función de onda molecular y tiene valores bien definidos en la región en torno a una molécula.

El potencial electrostático molecular se calcula considerando separadamente la contribución de los electrones de valencia y la de los núcleos atómicos. Consideremos los núcleos primeramente. Para una carga puntual de magnitud q, el potencial electrostático, ϕ (r), a la distanica r de la carga, viene dado por

$$\phi(r) = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Por tanto, la contribución al potencial electrostático molecular de los núcleos atómicos viene dado por

$$\phi_{núcleos}(x_1, y_1, z_1) = \sum_i \frac{q_i}{4\pi\varepsilon_0 r_i} \tag{24.14}$$

donde q_i es el número atómico del núcleo i y r_i es la distancia del núcleo i en el punto de observación con las coordenadas (x_1, y_1, z_1). La suma se extiende a todos los átomos de la molécula.

Los electrones de la molécula se pueden considerar como una distribución de carga continua con una densidad en un punto de coordenadas (x, y, z) que está relacionada con la función de onda de n electrones por

$$\rho(x, y, z) = -e\int \ldots \int (\psi(x, y, z;\, x_1, y_1, z_1; \ldots;\, x_n, y_n, z_n))^2 dx_1 dy_1 dz_1 \ldots dx_n dy_n dz_n \tag{24.15}$$

La integración se extiende a las variables de posición de los n electrones. Combinando las contribuciones de los núcleos y los electrones, el potencial electrostático molecular viene dado por

$$\phi(x_1, y_1, z_1) = \sum_i \frac{q_i}{4\pi\varepsilon_0 r_i} - e\iiint \frac{\rho(x, y, z)}{4\pi\varepsilon_0 r_e} dxdydz \tag{24.16}$$

donde r_e es la posición de un elemento de volumen infinitesimal de carga electrónica desde el punto de observación con coordenadas (x_1, y_1, z_1).

El potencial electrostático molecular debe calcularse numéricamente usando el método de Hartree-Fock u otros métodos discutidos en el Capítulo 27 porque la ecuación de Schrödinger sólo se puede resolver exactamente para un sistema de un electrón. Para visualizar la polaridad de una molécula, es conveniente visualizar un contorno de densidad electrónica constante alrededor de la molécula y entonces visualizar los valores del potencial electrostático molecular sobre el contorno de densidad, usando una escala de color, como la mostrada para el HF en la Figura 24.14. Los valores negativos del potencial electrostático, mostrados en rojo, se encuentran cerca de los átomos en los que tiene lugar la transferencia de carga electrónica. Para HF, esta es la región en torno al átomo de flúor. Los valores positivos del potencial electrostático molecular, mostrados en azul, se encuentran en torno a los átomos a partir de los cuales tiene lugar la transferencia de electrones, como el caso del átomo de hidrógeno en HF.

La función potencial electrostático molecular calculada identifica regiones de una molécula que son o ricas o deficitarias de electrones. Usamos esta función para predecir regiones de una molécula que son susceptibles de ataque nucleofílico o electrofílico, como en las reacciones enzima–substrato. El potencial electrostático molecular se puede usar también para deducir una serie de cargas atómicas de forma menos arbitraria que la discutida en la Sección 24.3. Esto se hace escogiendo inicialmente una serie de cargas atómicas y calculando un potencial electrostático molecular aproximado alrededor de

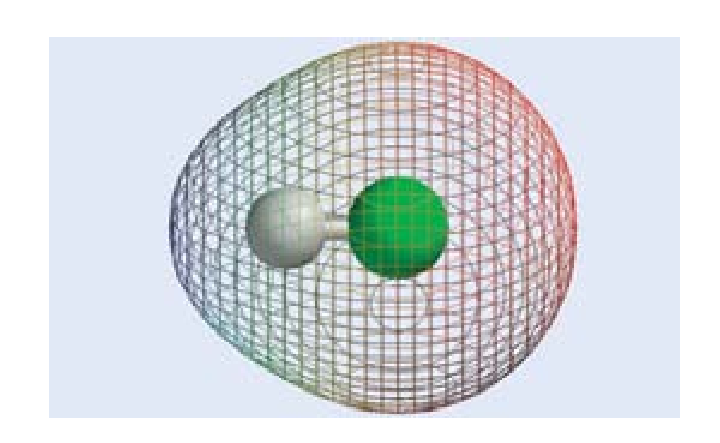


FIGURA 24.14
La malla muestra una superficie de densidad electrónica constante para la molécula de HF. El átomo de flúor se muestra en verde. El sombreado de color de la malla indica el valor del potencial electrostático molecular. El rojo y el azul corresponden a los valores negativo y positivo, repectivamente.

una molécula, usando la serie de cargas de la Ecuación (24.14). Estas cargas atómicas se varían sistemáticamente, sujetas a la restricción de que la carga total es cero para una molécula neutra, hasta que se obtiene un acuerdo óptimo entre el potencial electrostático calculado y el molecular preciso, calculado a partir de la Ecuación (24.16).

Vocabulario

base
base mínima
configuración electrónica
determinante secular
diagrama de energía de orbitales moleculares
ecuación secular
electrones de core
electrones de valencia
mezcla *s–p*
modelo OM CLOA
OA en fase
OA fuera de fase
operación de simetría
orden de enlace
potencial electrostático molecular
simetría *g*
simetría π
simetría σ
simetría *u*

Cuestiones sobre conceptos

C24.1 ¿Cuál es la justificación para decir que desarrollando los OM en términos de OA, la igualdad $\sigma_j(1) = \sum_i c_{ij}\phi_i(1)$ puede, en principio, satisfacerse?

C24.2 Distinga entre los conceptos siguientes que se usan para describir la formación del enlace químico: base, base mínima, orbital atómico, orbital molecular y función de onda molecular.

C24.3 Dé ejemplos de OA para los que el solapamiento alcanza su valor máximo sólo cuando la separación internuclear se aproxima a cero en una molécula diatómica. Dé también ejemplos de OA para los que el solapamiento pasa a través del valor máximo y entonces decrece conforme la separación internuclear se aproxima a cero.

C24.4 ¿Por qué es razonable aproximar H_{11} y H_{22} por la energía de ionización apropiada de los correspondientes átomos neutros?

C24.5 ¿La energía total de una molécula sube o baja cuando se pone un electrón en un orbital antienlazante?

C24.6 ¿Son de magnitud similar o diferente los coeficientes de los OA de diferentes átomos en los OM responsables del enlace en una molécula diatómica enlazada iónicamente?

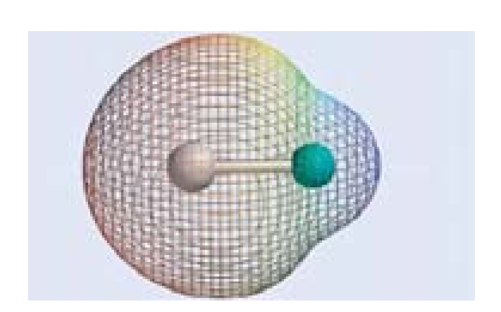
C24.7 Explique por qué la mezcla *s–p* es más importante en Li_2 que en F_2.

C24.8 ¿Por qué no se etiquetan los OM de las diatómicas heteronucleares con los subíndices *g* y *u*?

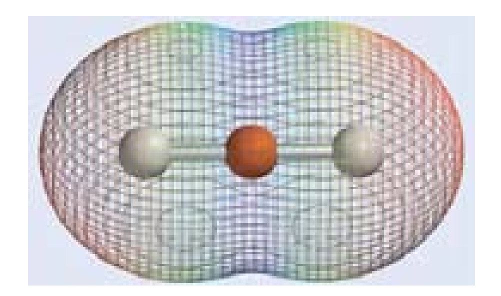
C24.9 Explique por qué difieren las estructuras nodales de los OM $1\sigma_g$ de H_2 y F_2?.

C24.10 Por qué despreciamos la longitud de enlace en He_2 cuando discutimos las tendencias mostradas en la Figura 24.11?

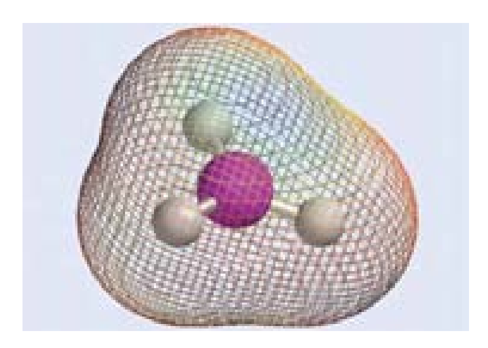
C24.11 Consideremos el mapa de potencial electrostático molecular de la molécula de LiH mostrada aquí. ¿En esta molécula el átomo de hidrógeno (mostrado como una esfera blanca) es aceptor o dador de electrones?



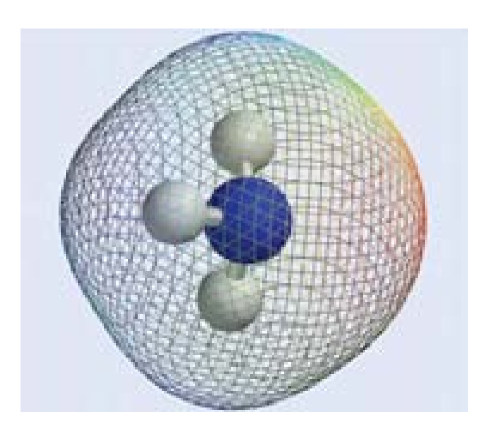
C24.12 Consideremos el mapa de potencial electrostáctico molecular de la molécula de BeH_2 mostrada aquí. ¿En esta molécula el átomo de hidrógeno (mostrado como una esfera blanca) es aceptor o dador de electrones?



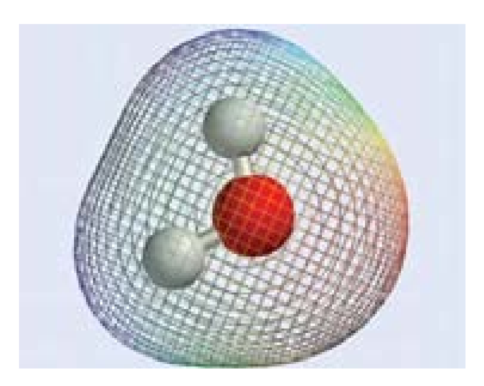
C24.13 Consideremos el mapa de potencial electrostático molecular para la molécula de BH_3 mostrada aquí. ¿En esta molécula el átomo de hidrógeno (mostrado como una esfera blanca) es aceptor o dador de electrones??



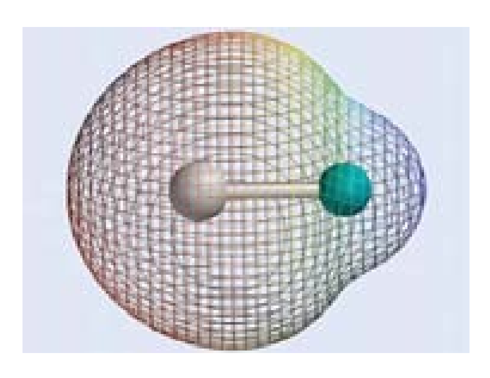
C24.14 Consideremos el mapa de potencial electrostático molecular para la molécula de NH_3 mostrada aquí. ¿En esta molécula el átomo de hidrógeno (mostrado como una esfera blanca) es aceptor o dador de electrones??

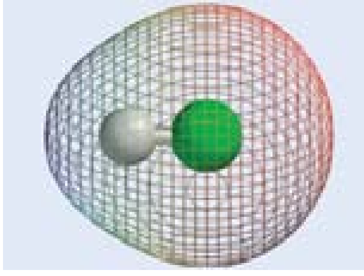


C24.15 Consideremos el mapa de potencial electrostático molecular para la molécula de H_2O mostrada aquí. ¿En esta molécula el átomo de hidrógeno (mostrado como una esfera blanca) es aceptor o dador de electrones?

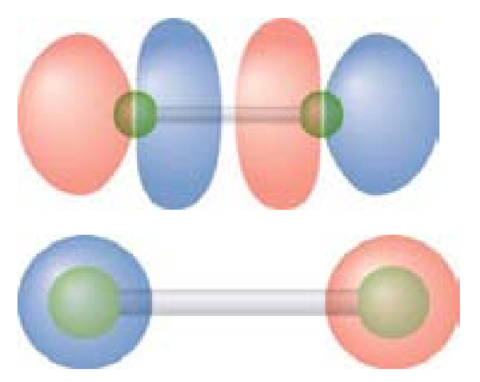


C24.16 Los mapas de potencial electrostático molecular para las moléculas de LiH y HF se muestran aquí. ¿El tamaño aparente del átomo de hidrógeno (mostrado como una esfera blanca) nos dice quien es aceptor de electrones o dador de electrones en esas moléculas?

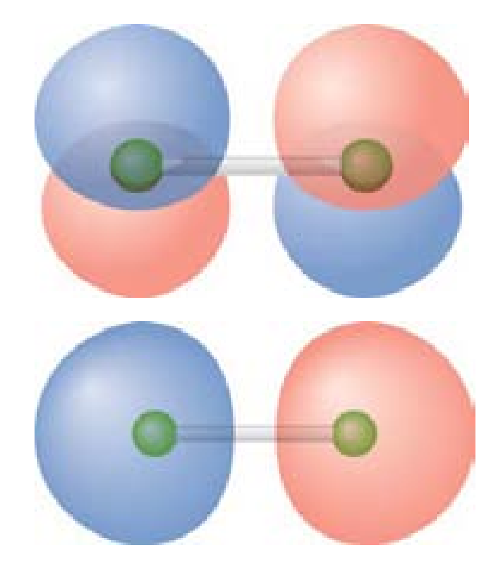




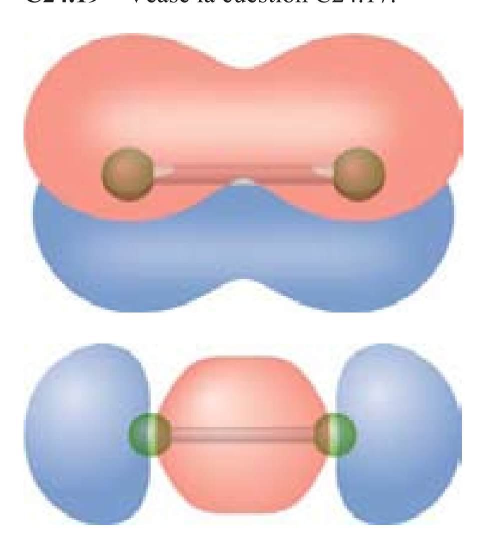
C24.17 Identifique los orbitales moleculares del F_2 en las imágenes mostradas aquí, en términos de las dos designaciones discutidas en la Sección 24.4. El eje molecular es el eje *z* y el eje *y* está ligeramente inclinado fuera del plano de la imagen.



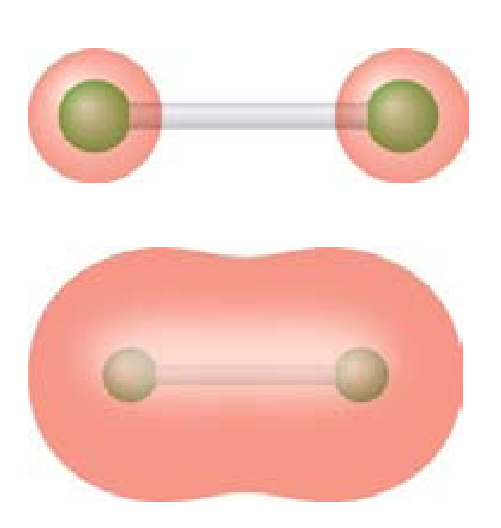
C24.18 Véase la cuestión C24.17.



C24.19 Véase la cuestión C24.17.



C24.20 Véase la cuestión C24.17.



Problemas

P24.1 Evalúe la energía de los dos OM generados combinando dos OA H1*s*. Use la Ecuación (24.11) y lleve a cabo el cálculo para $S_{12} = 0.1$, 0.2 y 0.6 para imitar el efecto de decrecimiento de la separación atómica en la molécula. Use los parámetros $H_{11} = H_{22} = -13.6$ eV y $H_{12} = -1.75 S_{12}\sqrt{H_{11}H_{22}}$. Explique la tendencia que se observa en los resultados.

P24.2 Evalúe la energía de los dos OM generados combinando un OA H1*s* y uno F2*p*. Use la Ecuación (24.11) y lleve a cabo el cálculo para $S_{12} = 0.1$, 0.2 y 0.6 para imitar el efecto del incremento de la separación atómica en la molécula. Use los parámetros $H_{11} = -13.6$ eV, $H_{22} = -18.6$ eV, y $H_{12} = -1.75 S_{12}\sqrt{H_{11}H_{22}}$. Explique la tendencia que se observa en los resultados.

P24.3 Calcule el valor de los coeficientes de los OA del Problema Ejemplo 24.1 para $S_{12} = 0.6$. ¿Cómo es que son diferentes de los valores calculados en ese problema para $S_{12} = 0.3$? ¿Se puede dar una explicación de los cambios?

P24.4 Las expresiones $(c_{11})^2 + c_{11}c_{21}S_{12}$ y $(c_{12})^2 + c_{11}c_{21}S_{12}$ para la probabilidad de encontrar un electrón en los átomos de H y F en HF, respectivamente, se dedujeron en la Sección 24.3. Use los resultados del Problema P24.2 y estas expresiones para calcular la probabilidad de encontrar un electrón en el orbital enlazante del átomo de F para $S_{12} = 0.1$, 0.2 y 0.6. Explique la tendencia que muestran estos resultados.

P24.5 Las energías de disociación de enlace de las especies NO, CF^2 y CF^1 siguen la tendencia $CF^1 > NO > CF^2$. Explique esta tendencia usando la teoría OM.

P24.6 ¿Cuál es la configuración electrónica correspondiente al O_2, O_2^-, y O_2^+? ¿Cuál es el orden relativo que se puede esperar para la fuerza del enlace para estas especies?¿Cuál, si hay alguna, tiene electrones desapareados?

P24.7 La energía de ionización de CO es mayor que la del NO. Explique esta diferencia basada en la configuración electrónica de estas dos moléculas.

P24.8 Calcule el orden de enlace en cada una de las siguientes especies. ¿Cuál de las especies de *a–d* es de esperar que tengan una longitud de enlace más corta?

a. Li_2 o Li_2^+
b. C_2 o C_2^+
c. O_2 o O_2^+
d. F_2 o F_2^-

P24.9 Prediga el orden de enlace de las siguientes especies:

a. N_2^+
b. Li_2^+
c. O_2^-
d. H_2^-
e. C_2^+

P24.10 Haga un esquema del orbital molecular más alto ocupado (HOMO) para las siguientes especies:

a. N_2^+
b. Li_2^+
c. O_2^-
d. H_2^-
e. C_2^+

P24.11 Calcule el orden de enlace de cada una de las especies. Prediga cual de las dos especies de los siguientes pares tiene la frecuencia vibracional más alta:

a. Li_2 o Li_2^+
b. C_2 o C_2^+
c. O_2 o O_2^+
d. F_2 o F_2^-

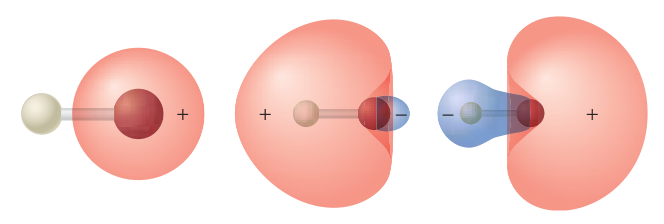
P24.12 Disponga en términos de energía de enlace y longitud de enlace decrecientes: O_2^+, O_2, O_2^- y O_2^{2-}.

P24.13 Esquematice un diagrama de orbitales moleculares del CO y sitúe los electrones en los niveles apropiados para el estado fundamental. Las energías de ionización de los OA son O2*s*: 32.3 eV; O2*p*: 15.8 eV; C2*s*: 19.4 eV y C2*p*: 10.9 eV. Las energías OM siguen la secuencia (del más bajo al más alto)

$1\sigma, 2\sigma, 3\sigma, 4\sigma, 1\pi, 5\sigma, 2\pi, 6\sigma$. Suponga que el orbital 1*s* no es preciso considerarlo y defina el orbital 1σ como originado principalmente a partir de los OA 2*s* en el C y el O. Conecte cada nivel OMO con el nivel de mayor contribución OA de cada átomo.

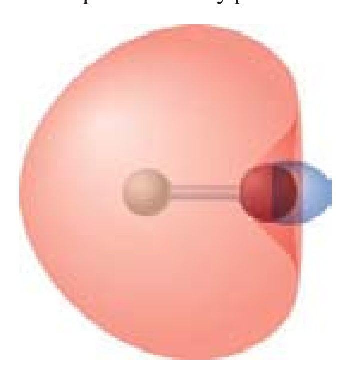
P24.14 Calcule el momento dipolar del HF para el enlace descrito por los dos OM de la Ecuación (24.13). Use el método esuematizado en la Sección 24.3 y los resultados del Problema Ejemplo 24.1 para calcular la carga de cada átomo. La longitud de enlace del HF es 91.7 pm. El momento dipolar del estado fundamental del HF determinado experimentalmente es 1.91 Debye, donde 1 Debye = 3.33 3 10^{-30} C m. Compare el resultado con este valor. ¿La teoría simple da una predicción fiable del momento dipolar?

P24.15 Se muestra la imagen de los orbitales moleculares del LiH calculadas usando la base mínima. En esas imágenes, el átomo más pequeño es H. El OA H 1*s* tiene una energía más baja que la del OA Li 2s. La energía de los OM es (de izquierda a derecha) −63.9 eV, −7.92 eV y 1 2.14 eV. Haga un diagrama de orbitales moleculares para esta molécula asociada al OM con imágenes y designe los OM en las imágenes de más abajo como llenos o vacíos. ¿Qué OM es el HOMO? ¿Qué OM es el LUMO? ¿Es de esperar que el momento dipolar tenga el negativo sobre el H o el Li?



P24.16 Explique la diferencia de la apariencia de los OM del Problema P24.15 con los de HF. Basado en las energías OM, ¿es de esperar que LiH^+ sea estable? ¿Es de esperar que LiH^- sea estable?

P24.17 Se muestra aquí una superficie que visualiza un contorno de la densidad de carga total de LiH. ¿Qué relación hay entre esta superficie y los OM visualizados en el Problema P24.15? ¿Por qué esta superficie es muy parecida a uno de los OM?



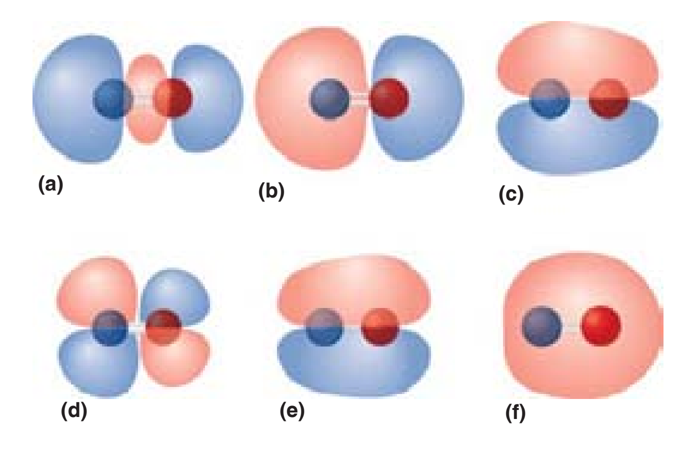
P24.18 Confeccione un boceto del diagrama de energía de orbitales moleculares para el radical OH basado en lo que sabemos del diagrama corespondiente a HF. ¿Cómo difieren los diagramas? Caracterice el HOMO y LUMO como antienlazante, enlazante o no enlazante.

P24.19 Un cálculo Hartree-Fock usando la base mínima de OA 1*s*, 2*s*, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$ de cada N y O ha generado los valores propios de la energía y los coeficientes OA listados en la siguiente tabla:

MO	E(eV)	c_{N1s}	c_{N2s}	c_{N2p_z}	c_{N2p_x}	c_{N2p_y}	c_{O1s}	c_{O2s}	c_{O2p_z}	c_{N2p_x}	c_{N2p_y}
3	−41.1	−0.13	+0.39	+0.18	0	0	−0.20	+0.70	+0.18	0	0
4	−24.2	−0.20	0.81	−0.06	0	0	0.16	−0.71	−0.30	0	0
5	−18.5	0	0	0	0	0.70	0	0	0	0	0.59
6	−15.2	+0.09	−0.46	+0.60	0	0	+0.05	−0.25	−0.60	0	0
7	−15.0	0	0	0	0.49	0	0	0	0	0.78	0
8	29.25	0	0	0	0	0.83	0	0	0	0	−0.74

a. Designe los OM de la tabla como simetría σ o π y como enlazante o antienlazante. Asigne los OM a las siguientes imágenes en las cuales el átomo de O es rojo. El eje molecular es el eje *z*. Haciendo esto, tenga en cuenta el siguiente criterio:
   - Si los OA que son del mismo tipo en los dos átomos tienen el mismo signo, están en fase; si tienen signo opuesto, están fuera de fase.
   - La energía aumenta con el número de nodos.
   - Si los coeficientes de los OA *s* y p_z son cero, el OM tiene simetría π.
   - Si los coeficientes de los OA p_x y p_y son cero, el OM tiene simetría σ.

b. Explique por que los OM 6 y 7 no tienen la misma energía. ¿Por qué la energía del OM 6 es más baja que la del OM 7?



Simulaciones, animaciones y problemas basados en la Web

W24.1 Dos orbitales atómicos se combinan para formar orbitales moleculares. Los niveles de energía de los orbitales moleculares y cada OM se calculan variando la energía relativa de los OA y el solapamiento, S_{12}, usando los deslizadores.

CAPÍTULO 25

Estructura molecular y niveles de energía de moléculas poliatómicas

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

El único elemento estructural de moléculas diatómicas es la longitud de enlace, mientras que en las moléculas poliatómicas, tanto las longitudes de enlace como los ángulos de enlace, determinan la energía de la molécula. En este capítulo, discutimos los dos modelos de enlace, localizado y deslocalizado, que permiten predecir las estructuras de las moléculas pequeñas. También discutimos los niveles de energía de dos clases particulares de moléculas poliatómicas, que requieren una descripción deslocalizada del enlace: moléculas conjugadas, aromáticas y los sólidos. ■

25.1 Estructuras de Lewis y el modelo VSEPR

En los Capítulos 23 y 24, discutimos el enlace químico y la estructura electrónica de las moléculas diatómicas. Las moléculas con más de dos átomos introducen un aspecto nuevo en la discusión del enlace químico, a saber, los ángulos de enlace. En este capítulo ampliamos la discusión del enlace para tratar la estructura de moléculas pequeñas. Esto nos permite responder a preguntas tales como "¿Por qué el ángulo de enlace en el H_2O es de 104.5° y en H_2S es de 92.2° ?" Una forma de responder a esta pregunta consiste en decir que los ángulos de 104.5° y 92.2° de H_2O y H_2S minimizan la energía total de estas moléculas. Este enunciado es correcto, pero, en realidad no responde a la pregunta. Como se demostrará en el Capítulo 27, los cálculos cuánticos numéricos de los ángulos de enlace concuerdan muy bien con los valores determinados experimentalmente. Este resultado confirma que las aproximaciones efectuadas en el cálculo son válidas y dan confianza para calcular los ángulos de enlace en moléculas para las que no hay datos. Sin embargo, estos cálculos numéricos no proporcionan una explicación sobre por qué un ángulo de enlace de 104.5° minimiza la energía del H_2O, mientras que un ángulo de 92.2° minimiza la energía de H_2S.

Los modelos teóricos cualitativos que dan cuenta de cómo depende el ángulo de enlace de una clase de moléculas —tal como H_2X con X igual a O, S, Se o Te— de X, son útiles para este propósito, debido a que se pueden aplicar a una clase de moléculas y, por tanto, tienen capacidad predictiva. El primer objetivo de este capítulo es conseguir una explicación cualitativa de por qué las moléculas pequeñas tienen una estructura particular.

La estructura molecular se trata desde dos enfoques adecuados. La línea que divide entre estos puntos de vista está en si la descripción de los electrones de una molécula es localizada, como en el modelo del enlace valencia (VB), o deslocalizada, como en el modelo de orbitales moleculares (MO). Como se discutió en los Capítulos 23 y 24, la teoría OM se basa en los orbitales monoelectrónicos que están deslocalizados en toda la molécula. En contraste, una **estructura de Lewis** representa al flúor molecular como :F̤—F̤:, que es una decripción en términos de enlaces localizados

y pares solitarios. Estos dos puntos de vista parecen irreconciliables a primera vista. Sin embargo, como mostramos en la Sección 25.6, cada uno de ellos se puede reformular en el lenguaje del otro.

Discutimos primero la estructura molecular usando **modelos de enlaces localizados**. Lo hacemos esto porque hay una larga tradición en Química de descripción los enlaces químicos en términos de la interacción entre los átomos vecinos. Una gran parte de las propiedades termodinámicas, estequiometría y estructura de las moléculas se conocían antes del advenimiento de la Mecánica Cuántica. Por ejemplo, los científicos sabían que se podía obtener una serie de entalpías de enlace de dos átomos de las medidas experimentales. Usando estas entalpías de enlace, se puede calcular, con una precisión razonable, la entalpía de formación de las moléculas como la suma de las entalpías de todos los enlaces individuales de la molécula. Similarmente, se encuentra que la longitud de enlace entre dos átomos específicos, O–H, es prácticamente la misma en muchos compuestos diferentes. Como se discutió en el Capítulo 19, la frecuencia vibracional característica de un grupo tal como –OH es en gran medida independiente de la composición del resto de la molécula. Resultados como estos dan un soporte fuerte a la idea de que una molécula se puede describir mediante una serie de enlaces químicos acoplados, pero casi indepedientes, entre moléculas adyacentes. La molécula se puede ensamblar uniendo estos enlaces químicos.

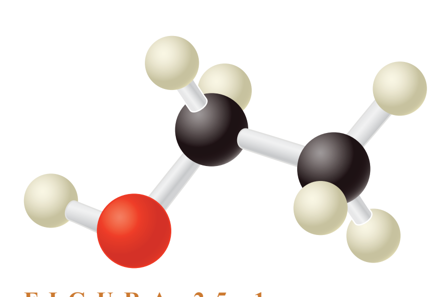


FIGURA 25.1
Etanol descrito en la forma del modelo de bolas y palillos.

La Figura 25.1 muestra cómo se usa una fórmula estructural para describir el etanol. Esta fórmula estructural proporciona una descripción gráfica de un modelo de enlace localizado. Sin embargo, una descripción como esta genera cierto número de preguntas. ¿Cómo se puede describir la línea que conecta los dos átomos enlazados, en el lenguaje de la Mecánica Cuántica? Los modelos de enlace localizados suponen que los electrones están localizados dentro de ciertos límites. Sin embargo, sabemos del estudio de la partícula en la caja, el átomo de hidrógeno y los átomos polielectrónicos, que la localización de los electrones da lugar a un coste energético elevado. También sabemos que no es posible distinguir un electrón de otro, de forma que ¿qué sentido tiene asignar algunos electrones de F_2 a pares solitarios y otros al enlace? La Mecánica Cuántica parece más adecuada para la descripción deslocalizada, con orbitales extendidos globalmente por la molécula, que a una descripción localizada. Con todo, la discusión precedente proporciona una amplia evidencia para un modelo local del enlace químico. La reconciliación de los modelos localizado y deslocalizado del enlace químico y la estructura molecular es el tema más importante en este capítulo.

Un elemento útil para comenzar una discusión del enlace localizado son las estructuras de Lewis, que resaltan el apareamiento de los electrones como la base de la formación del enlace químico. Los enlaces se muestran como líneas conectora y los electrones no implicados en los enlaces se identifican mediante puntos. Se muestran aquí las estructuras de Lewis para varias moléculas pequeñas representativas:

H—H H—C̈l: H₂C(H)(H) [CH₄] H—N̈—H (con H) :Ö—H (con H)

Las estructuras de Lewis son útiles para comprender la estequiometría de una molécula y enfatizar la importancia de los pares de electrones no enlazantes, también llamados **pares solitarios**. Las estructuras de Lewis son menos útiles para predecir la estructura geométrica de las moléculas.

Sin embargo, el **modelo de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (VSEPR-**valence shell electron pair repulsion**)** proporciona una explicación teórica cualitativa de las estructuras moleculares, usando los conceptos de Lewis de los enlaces localizados y pares solitarios. Las suposiciones del modelo VSEPR se puede resumir en los siguientes enunciados para un átomo central unido a varios ligandos atómicos:

- Los ligandos y pares solitarios en torno a un átomo central actúan como si se repelieran entre sí. Adoptan una disposición en tres dimensiones que maximiza su separación angular.
- Un par solitario ocupa más espacio angular que un ligando.
- La cantidad de espacio angular ocupado por un ligando aumenta con su electronegatividad y disminuye conforme aumenta la electronegatividad del átomo central.
- Un ligando con enlaces múltiples ocupa más espacio angular que un ligando con enlace simple.

Como muestra la Figura 25.2, se puede explicar la estructura de un gran número de moléculas usando el modelo VSEPR. Por ejemplo, la disminución del ángulo de enlace

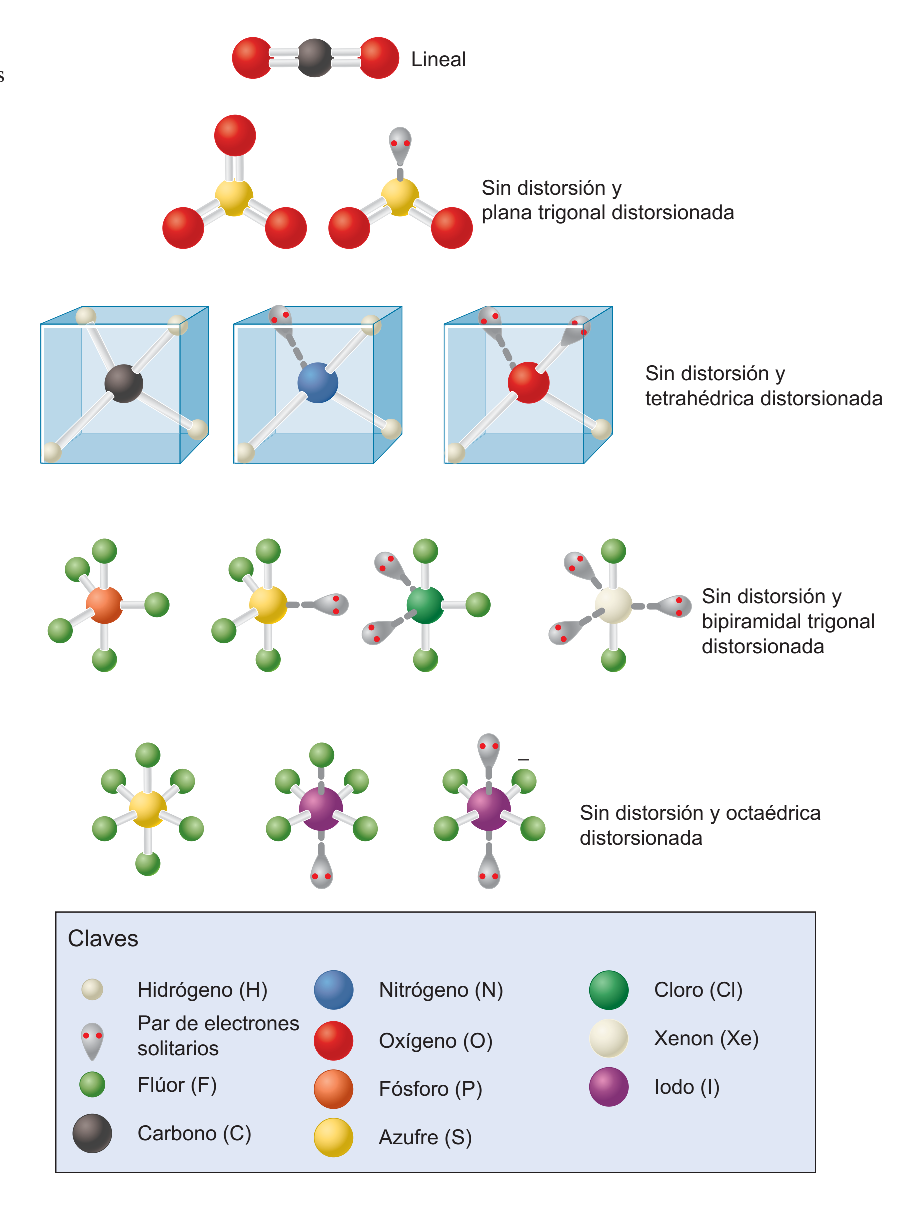


FIGURA 25.2
Ejemplos de formas moleculares predichas correctamente usando el modelo VESPR.

en la secuencia 109.5°, 107.3° y 104.5° para las moléculas CH_4, NH_3 y H_2O se puede explicar sobre la base del mayor espacio angular ocupado por los pares solitarios que por los ligandos. La tendencia de los pares solitarios a maximizar su separación angular, también se exlica porque XeF_2 es lineal, SO_2 es angular e IF_4^- es plana. Sin embargo, en algunos casos el modelo es inaplicable o no predice la estructura correcta. Por ejemplo, un radical como CH_3, que tiene un electrón desapareado es plano y, por tanto, no ajusta al modelo VSEPR. Los dihaluros alcalinotérreos tales como CaF_2 y $SrCl_2$ son angulares, en lugar de lineales como predice el modelo. SeF_6^{2-} y $TeCl_6^{2-}$ son octaédricos, incluso sabiendo que cada uno de ellos tiene un par solitario además de los seis ligandos. Este resultado indica que los pares solitarios no ejercen influencia siempre sobre la forma molecular. Además, los pares solitarios no juegan un papel tan importante, como sugiere el modelo, en los complejos de los metales de transición.

PROBLEMA EJEMPLO 25.1

Usando el modelo VSEPR, prediga la forma de NO_3^- y OCl_2.

Solución

La siguiente estructura de Lewis muestra una de la tres estructuras resonantes del ión nitrato:

Debido a que el átomo de nitrógeno central no tiene pares solitarios y a que los tres oxígenos son equivalentes, el ión nitrato será plano, con un ángulo de enlace de 120°. Esta es la estructura observada.

La estructura de Lewis para el OCl_2 es

El átomo de oxígeno central está rodeado por dos ligandos y dos pares solitarios. Los ligandos y pares solitarios se describen mediante una disposición tetraédrica distorsionada, dando lugar a una molécula angular. El ángulo de enlace estará cerca del ángulo tetraédrico de 109.5°. El ángulo de enlace observado es 111°.

25.2 Descripción de los enlaces localizados usando la hibridación para el metano, eteno y etino

Como discutimos anteriormente, el método VSEPR es útil para predecir la forma de una amplia variedad de moléculas. Aunque el modelo está basado en los resultados mecanocuánticos, las reglas usadas para su aplicación no utilizan específicamente el vocabulario de la Mecánica Cuántica. Sin embargo, la teoría EV, que se discutió en el Capítulo 23, usa el concepto de orbitales localizados para explicar la estructura molecular. En el modelo EV, los OA del mismo átomo se combinan para generar una serie de orbitales dirigidos, en un proceso denominado **hibridación**. Los orbitales combinados se denominan **orbitales híbridos**. Manteniendo una descripción local del enlace, los orbitales híbridos tienen que contribuir independientemente a la densidad electrónica y a la energía de la molécula en la máxima extensión posible, porque esto permite ensamblar la molécula a partir de partes separadas y en buena medida independientes. Esto exige que el conjunto de orbitales híbridos sean ortogonales.

¿Cómo se usa la hibridación para describir la estructura molecular? Consideremos la secuencia de moléculas metano, eteno y etino. De los cursos de Química previos, sabemos que en estas moléculas el carbono está caracterizado por las **hibridaciones *sp*³, *sp*² y *sp***, respectivamente. ¿Cuál es la forma funcional asociada con estas diferentes hibridaciones? Construyamos los orbitales híbridos para el eteno con objeto de ilustrar el procedimiento.

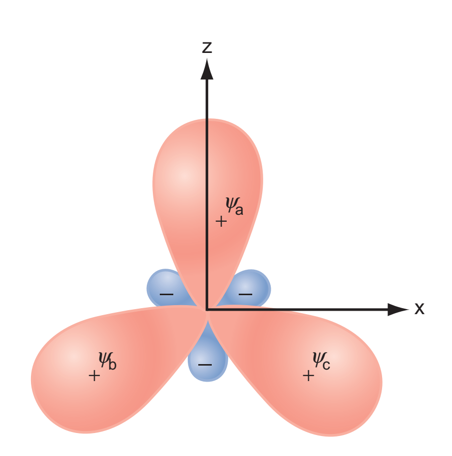


FIGURA 25.3
Geometría de los orbitales híbridos sp^2 usados en la Ecuación (25.1). En esta y en la mayor parte de las figuras de este capítulo, usamos una descripción "reducida" de los orbitales híbridos para separar los orbitales individuales. En la Figura 25.5 se muestra una forma más correcta de los orbitales híbridos *s*–*p*.

Para modelar los tres enlaces σ en el eteno, los OA del carbono se hibridan a la configuración $1s^2 2p_y^1 (\psi_a)^1(\psi_b)^1(\psi_c)^1$ en lugar de a la configuración $1s^2 2s^2 2p^2$, que es la apropiada para un átomo de carbono aislado. Los orbitales ψ_a, ψ_b y ψ_c son las funciones de onda que se usan en un modelo de enlace valencia para los tres enlaces σ en el eteno. Formulamos a continuación ψ_a, ψ_b y ψ_c en términos de los OA $2s$, $2p_x$ y $2p_z$ del carbono.

Los tres orbitales hibridos sp^2 ψ_a, ψ_b y ψ_c deben satisfacer la geometría que se muestra esquemáticamente en la Figura 25.3. Están dispuestos en el plano *x*–*z* y orientados a 120° uno de otro. Las combinaciones lineales apropiadas de los OA del carbono son

$$\psi_a = c_1\phi_{2p_z} + c_2\phi_{2s} + c_3\phi_{2p_x} \tag{25.1}$$
$$\psi_b = c_4\phi_{2p_z} + c_5\phi_{2s} + c_6\phi_{2p_x}$$
$$\psi_c = c_7\phi_{2p_z} + c_8\phi_{2s} + c_9\phi_{2p_x}$$

¿Cómo se pueden determinar los coeficientes c_1 a c_9? Algunos aspectos de la geometría elegida simplifican la tarea de determinar los coeficientes. Debido a que el orbital 2*s* es esféricamente simétrico, contribuirá por igual a cada uno de los orbitales híbridos. Por tanto, $c_2 = c_5 = c_8$. Estos tres coeficientes deben satisfacer la ecuación $\sum_i (c_{2si})^2 = 1$, donde los subíndices 2*s* indican los OA 2*s*. Esta ecuación establece que deben tenerse en cuenta todas las contribuciones 2*s* a los orbitales híbridos. Elegimos $c_2 < 0$ en las ecuaciones precedentes para hacer que el orbital 2*s*,

$$\psi_{200}(r) = \frac{1}{\sqrt{32\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(2 - \frac{r}{a_0}\right)e^{-r/2a_0}$$

tenga una amplitud positiva en la región de enlace. (Para hacer la gráfica de la amplitud de los OA 2*s* frente a *r*, *véanse* las Figuras 20.5 y 20.6.) Por tanto, concluimos que

$$c_2 = c_5 = c_8 = -\frac{1}{\sqrt{3}}$$

A partir de la orientación de los orbitales, mostrada en la Figura 25.3, vemos que $c_3 = 0$ debido a que ψ_a está orientado según el eje *z*. Debido a que el orbital híbrido apunta según el eje positivo *z*, $c_1 > 0$. Podemos concluir, también, que $c_4 = c_7$, que ambos coeficientes son negativos y que $-c_6 = c_9$ con $c_9 > 0$. Basándonos en estas consideraciones, la Ecuación (25.1) se simplifica a

$$\begin{aligned}
\psi_a &= c_1\,\phi_{2p_z} - \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_{2s} \\
\psi_b &= c_4\,\phi_{2p_z} - \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_{2s} - c_6\,\phi_{2p_x} \\
\psi_c &= c_4\,\phi_{2p_z} - \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_{2s} + c_6\,\phi_{2p_x}
\end{aligned} \qquad (25.2)$$

Como se muestra en el Problema Ejemplo 25.2, los coeficientes restantes desconocidos se pueden determinar por normalización y ortogonalización de ψ_a, ψ_b y ψ_c.

PROBLEMA EJEMPLO 25.2

Determine los tres coeficientes desconocidos en la Ecuación (25.2) por normalización y ortogonalización de los orbitales híbridos.

Solución

Primero normalizamos ψ_a. Los términos tales como $\int \phi^*_{2p_y}\phi_{2p_z}\,d\tau$ y $\int \phi^*_{2s}\phi_{2p_y}\,d\tau$ no aparecen en las siguientes ecuaciones, debido a que todos los OA son ortogonales entre sí. La evaluación de las integrales se simplifica porque los OA individuales están normalizados.

$$\int \psi^*_a\psi_a d\tau = (c_1)^2\int \phi^*_{2p_z}\phi_{2p_z}d\tau + \left(-\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2\int \phi^*_{2s}\phi_{2s}d\tau = 1$$

$$= (c_1)^2 + \frac{1}{3} = 1$$

lo que nos dice que $c_1 = \sqrt{2/3}$. Ortogonalizando ψ_a y ψ_b, obtenemos

$$\int \psi^*_a\psi_b d\tau = c_4\sqrt{\frac{2}{3}}\int \phi^*_{2p_z}\phi_{2p_z}d\tau + \left(-\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2\int \phi^*_{2s}\phi_{2s}d\tau = 0$$

$$= c_4\sqrt{\frac{2}{3}} + \frac{1}{3} = 0 \quad \text{y}$$

$$c_4 = -\sqrt{\frac{1}{6}}$$

Normalizando ψ_b, obtenemos

$$\int \psi_b^* \psi_b d\tau = \left(-\sqrt{\frac{1}{6}}\right)^2 \int \phi_{2p_z}^* \phi_{2p_z} d\tau + \left(-\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 \int \phi_{2s}^* \phi_{2s} d\tau + (-c_6)^2 \int \phi_{2p_x}^* \phi_{2p_x} d\tau$$

$$= (c_6)^2 + \frac{1}{3} + \frac{1}{6} = 1 \quad \text{y}$$

$$c_6 = +\sqrt{\frac{1}{2}}$$

Elegimos la raíz positiva de forma que el coeficiente de ϕ_{2p_x} en ψ_b sea negativo. Usando estos resultados, el conjunto de orbitales híbridos normalizados y ortogonalizados es

$$\psi_a = \sqrt{\frac{2}{3}}\phi_{2p_z} - \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_{2s}$$

$$\psi_b = -\sqrt{\frac{1}{6}}\phi_{2p_z} - \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_{2s} - \sqrt{\frac{1}{2}}\phi_{2p_x}$$

$$\psi_c = -\sqrt{\frac{1}{6}}\phi_{2p_z} - \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_{2s} + \sqrt{\frac{1}{2}}\phi_{2p_x}$$

Podemos comprobar que ψ_c está normalizado y es ortogonal a ψ_a y ψ_b.

¿Cómo se puede cuantificar el carácter $2s$ y $2p$ de los híbridos? Como la suma de los cuadrados de los coeficientes de cada orbital híbrido es igual a uno, se puede calcular el carácter p y s del orbital híbrido. La fracción del carácter $2p$ de ψ_b es $\frac{1}{6} + \frac{1}{2} = \frac{2}{3}$. La fracción del carácter $2s$ es $1/3$. Debido a que el cociente del carácter $2p$ a $2s$ es 2:1, se denomina hibridación sp^2.

¿Cómo sabemos que estos orbitales híbridos están orientados entre sí, como se muestra en la Figura 25.3? Como ψ_a no tiene componente del orbital $2p_x$, debe estar situado sobre el eje z, lo que corresponde a un valor cero del ángulo polar θ. Para demostrar que el orbital ψ_b está orientado como se muestra, obtenemos su valor máximo con respecto a la variable θ, que se mide a partir del eje z (*Véase* la Figura 13.4).

PROBLEMA EJEMPLO 25.3

Demuestre que el orbital híbrido ψ_b tiene la orientación de la Figura 25.3.

Solución

Para llevar a cabo este cálculo, hemos incluido explícitamente la dependencia del θ de los orbitales $2p_x$ y $2p_z$ del Capítulo 20. Haciéndolo así, fijamos el ángulo azimutal ϕ, discutido en la Sección 20.3, en el valor a cero:

$$\frac{d\psi_b}{d\upsilon} = \left[\frac{1}{\sqrt{32\pi}}\left(\frac{\zeta}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\zeta r/2a_0}\right]\frac{d}{d\upsilon}\left(-\sqrt{\frac{1}{6}}\frac{\zeta r}{a_0}\cos\theta - \sqrt{\frac{1}{3}}\left[2 - \frac{\zeta r}{a_0}\right] - \sqrt{\frac{1}{2}}\frac{\zeta r}{a_0}\operatorname{sen}\theta\right) = 0$$

que se simplifica para dar

$$\sqrt{\frac{1}{6}}\operatorname{sen}\theta - \sqrt{\frac{1}{2}}\cos\theta = 0 \quad \text{o} \quad \tan\theta = \sqrt{3}$$

Este valor para la tan θ se satisface por $\upsilon = 60°$ y $240°$. Aplicando la condición $d^2\psi_b/d\theta^2 < 0$ para el máximo, concluímos que $\theta = 240°$ corresponde al máximo y $\theta = 60°$ corresponde al mínimo. De un modo similar, se puede demostrar que ψ_c tiene su máximo valor en 120° y un mínimo a 300°.

TABLA 25.1

Tipos de enlace C–C

Tipos de enlace carbono–carbono	Hibridación del enlace σ	Razón *s* a *p*	Ángulo entre enlaces σ equivalentes (°)	Longitud de enlace simple carbono–carbono (pm)
>C—C<	sp^3	1:3	109.4	154
>C—C< (doble)	sp^2	1:2	120	146
≡C—C≡	sp	1:1	180	138

El Problema Ejemplo 25.3 muestra que la hibridación sp^2 genera tres orbitales híbridos equivalentes que están separados un ángulo de 120°. Siguiendo el procedimiento esquematizado anteriormente, se puede demostrar que el conjunto de orbitales híbridos ortonormales *sp* que están orientados formando un ángulo de 180°, es

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\phi_{2s} + \phi_{2p_z}) \tag{25.3}$$

$$\psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\phi_{2s} - \phi_{2p_z})$$

y que el conjunto de orbitales híbridos ortonormales orientados tetraédricamente para la hibridación sp^3 que están separados por 109.4°, es

$$\psi_a = \frac{1}{2}(-\phi_{2s} + \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}) \tag{25.4}$$

$$\psi_b = \frac{1}{2}(-\phi_{2s} - \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z})$$

$$\psi_c = \frac{1}{2}(-\phi_{2s} + \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z})$$

$$\psi_d = \frac{1}{2}(-\phi_{2s} - \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z})$$

Combinando los orbitales *s* y *p*, se pueden generar a lo sumo cuatro orbitales híbridos. Para describir los enlaces alrededor de un átomo central, con números de coordinación mayores de cuatro, es preciso incluir los orbitales *d* para formar los orbitales híbridos. Aunque los orbitales híbridos con carácter *d* no se discuten aquí, los principios usados para constuirlos son los mismos que los esquematizados anteriormente.

Las propiedades de los enlaces sencillos C–C dependen de la hibridación de los átomos de carbono, como se muestra en la Tabla 25.1. La conclusión más importante que podemos sacar de esta tabla para la discusión de la siguiente sección es que el aumento del carácter *s* en un híbrido *s*–*p* aumenta el ángulo de enlace. Nótese también que la longitud del enlace sencilo C–C se acorta conforme aumenta el carácter *s* de la hibdridación, y que la energía del enlace sencillo C–C aumenta con el carácter *s* de la hibridación.

25.3 Construcción de los orbitales híbridos para ligandos no equivalentes

En la sección anterior, consideramos la construcción de los orbitales híbridos para ligandos equivalentes. Sin embargo, en general, las moléculas contienen ligandos no equivalentes y pares solitarios de electrones no enlazantes. ¿Cómo se pueden construir los orbitales híbridos para tales moléculas

sin conocer los ángulos de enlace? Analizando las estructuras determinadas experimentalmente para una amplia variedad de moléculas, Henry Bent formuló las siguientes líneas indicativas:

- Los átomos centrales que obedecen la regla del octeto se pueden clasificar en tres tipos estructurales. Los átomos centrales que estén rodeados de una combinación de cuatro enlaces sencillos o pares de electrones se describen, en primera aproximación, por una geometría tetraédrica e hibridación sp^3. Los átomos centrales que forman un doble enlace y una combinación de dos enlaces sencillos o pares de electrones se describen, en primera aproximación, por una geometría e hibridación sp^2. Los átomos centrales que forman dos dobles enlaces o uno triple y bien un enlace sencillo o un par de electrones, se describen, en primera aproximación, por una geometría lineal e hibridación *sp*.
- La presencia de diferentes ligandos se tiene en cuenta asignando una hibridación diferente a todos los ligandos no equivalentes y pares solitarios. La hibridación individual se determina por la electronegatividad de cada ligando. Un par de electrones no enlazantes se puede considerar que es electropositivo o, equivalentemente, tener una electronegatividad pequeña. La regla de Bent establece que el carácter atómico *s* se concentra en los orbitales híbridos dirigidos hacia los ligandos electropositivos y que el carácter *p* se concentra en orbitales híbridos dirigidos hacia los ligandos electronegativos.

Ahora aplicamos estas reglas al H_2O. El átomo de oxígeno del H_2O se describe, en primera aproximación mediante una geometría tetraédrica e hibridación sp^3. Sin embargo, debido a que los átomos H son más electronegativos que los pares de electrones, el carácter *p* de los orbitales híbridos dirigidos hacia los átomos de hidrógeno será mayor el de los híbridos sp^3. Como muestra la Tabla 25.1 al aumentar el carácter *p* disminuye el ángulo de enlace. La regla del ángulo dice que el ángulo de enlace H–O–H será menor de 109.4°. Nótese que la regla de Bent tiene el mismo efecto que las reglas VSEPR enumeradas en la Sección 25.1. Sin embargo, el modelo de hibridación es el que proporciona la base de estas reglas.

Aunque es útil para predecir los ángulos de enlace, la regla de Bent no es cuantitativa. Para que sea predictivo, un método debe asignar una hibridación a una combinación específica de dos átomos que sea independiente de los otros átomos de la molécula. Varios autores han desarrollado métodos que satisfacen este requisito, por ejemplo, D. M. Root et al. en *J. American Chemical Society* 115 (1993), 4201–4209.

PROBLEMA EJEMPLO 25.4

a. Use la regla de Bent para estimar el cambio del ángulo de enlace X–C–X en

$X_2C{=}O$

cuando pasamos de H_2CO a F_2CO.

b. Use la regla de Bent para estimar la desviación de 109.4° del ángulo de enlace H–C–H en FCH_3 y $ClCH_3$.

Solución

a. En primer orden, el átomo de carbono en

$X_2C{=}O$

debe mostrar una hibridación sp^2. Como el F es más electronegativo que el H, la hibridación del ligando C–F tiene más carácter *p* que el ligando C–H. Por tanto, el ángulo de enlace F–C–F será más pequeño que el ángulo de enlace H–C–H.

b. Usando el mismo argumento que en la parte (a), los ángulos de enlace H–C–H en ambos compuestos será menor que 109.4°. El ángulo será mayor en FCH_3 que en $ClCH_3$.

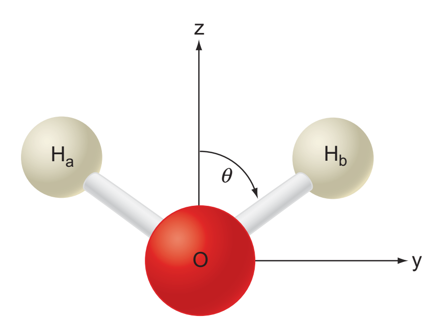


FIGURA 25.4
Sistema de coordenadas usadas para generar los orbitales híbridos sobre el oxígeno adecuados para describir la estructura del H_2O.

Para comprobar las predicciones de la regla de Bent, construimos los orbitales del enlace híbrido y del par solitario del agua, usando el ángulo de enlace conocido y se determinan sus hibridaciones individuales. La configuración de la molécula de agua se puede escribir de la forma $1s^2_{oxígeno}(\psi_{OH})^2(\psi_{OH})^2(\psi_{par\ solitario})^2(\psi_{par\ solitario})^2$. ψ_{OH} y $\psi_{par\ solitario}$ describen orbitales híbridos localizados. A partir de la geometría conocida, los dos orbitales enlazantes se orientan a 104.5° uno con respecto al otro, como se muestra en la Figura 25.4. En la construcción de híbridos, se requiere que el par solitario y los orbitales de enlace para maximizar su separación angular. Partiendo de este dato, ¿cómo consrtuimos ψ_{OH} y $\psi_{par\ solitario}$ usando los orbitales atómicos del hidrógeno y oxígeno? Para describir la molécula de H_2O, se construyen un par de híbridos *s-p* equivalentes y ortogonales, denominados ψ_a y ψ_b, sobre el átomo de oxígeno. El cálculo se lleva a cabo inicialmente para un ángulo arbitrario.

Los orbitales híbridos se describen por

$$\psi_a = N\left[\cos\theta\phi_{2p_z} + \operatorname{sen}\theta\phi_{2p_y} - \alpha\phi_{2s}\right] \quad (25.5)$$

$$\psi_b = N\left[\cos\theta\phi_{2p_z} - \operatorname{sen}\theta\phi_{2p_y} - \alpha\phi_{2s}\right]$$

donde N es una constante de normalización y α es la amplitud relativa de los orbitales 2*s* y 2*p*.

Para deducir esta ecuación, veamos ϕ_{2p_y} y ϕ_{2p_z} como vectores según las direcciones *y* y *z*. Como el orbital 2*s* tiene un nodo radial, el coeficiente orbital 2*s* de la Ecuación (25.5) es negativo, lo que genera una amplitud positiva en la posición del átomo de H. Los dos orbitales híbridos son ortogonales solo si

$$\int \psi_a^*\psi_b d\tau = N^2\int\left[\cos\theta\phi_{2p_z} + \operatorname{sen}\theta\phi_{2p_y} - \alpha\phi_{2s}\right]\left[\cos\theta\phi_{2p_z} - \operatorname{sen}\theta\phi_{2p_y} - \alpha\phi_{2s}\right]d\tau \quad (25.6)$$

$$= N^2\left[\cos^2\theta\int\phi^*_{2p_z}\phi_{2p_z}d\tau - \operatorname{sen}^2\theta\int\phi^*_{2p_y}\phi_{2p_y}d\tau + \alpha^2\int\phi^*_{2s}\phi_{2s}d\tau\right] = 0$$

Los términos del tipo $\int\phi^*_{2p_y}\phi_{2p_z}d\tau$ y $\int\phi^*_{2s}\phi_{2p_y}d\tau$ no aparecen en esta ecuación porque todos los orbitales atómicos son ortogonales entre sí. Como cada uno de los OA está normalizado, la Ecuación (25.6) se reduce a

$$N^2\left[\cos^2\theta - \operatorname{sen}^2\theta + \alpha^2\right] = N^2\left[\cos 2\theta + \alpha^2\right] = 0 \quad \text{o} \quad (25.7)$$

$$\cos 2\theta = -\alpha^2$$

Hemos usado la identidad $\cos^2 x - \operatorname{sen}^2 y = \cos(x+y)\cos(x-y)$ para simplificar esta ecuación. Como $\alpha^2 > 0$, $\cos 2\theta < 0$ y el ángulo de enlace $180^\circ \geq 2\theta \geq 90^\circ$. ¿Qué muestra este cálculo? Hemos demostrado que es posible crear dos orbitales híbridos separados por un ángulo de enlace en este rango angular, simplemente variando las contribuciones relativas de los orbitales 2*s* y 2*p* al híbrido. La discusión del costo energético de la hibridación se deja para más tarde, en esta sección.

Los orbitales híbridos de la Ecuación (25.5) no son específicos de una molécula particular diferente de aquella en la que los dos átomos que se enlazan al átomo de oxígeno central, son idénticos. Calculamos ahora el valor de α que da el ángulo de enlace correcto del H_2O y da cuenta también de los pares solitarios en torno al átomo de oxígeno. Al calcular α sustituyendo el valor conocido de $\theta = 52.25^\circ$ en la Ecuación (25.7), encontramos que los orbitales híbridos sin normalizar que describen el enlace en el agua son

PROBLEMA EJEMPLO 25.5

Normalice los orbitales híbridos dados en la Ecuación (25.8).

Solución

$$\int\psi_a^*\psi_a d\tau = N^2(0.61)^2\int\phi^*_{2p_z}\phi_{2p_z}d\tau$$

$$+ N^2(0.79)^2\int\phi^*_{2p_y}\phi_{2p_{yz}}d\tau + N^2(0.50)^2\int\phi^*_{2s}\phi_{2s}d\tau = 1$$

Los demás términos no contribuyen porque los orbitales atómicos son ortogonales entre sí.

$$\int \psi_a^* \psi_a d\tau = N^2(0.61)^2 + N^2(0.79)^2 + N^2(0.50)^2 = 1.25N^2 = 1$$
$$N = 0.89$$

Usando el resultado del Problema Ejemplo 25.5, los orbitales híbridos normalizados se pueden escribir somo sigue:

$$\psi_a = 0.55\phi_{2p_z} + 0.71\phi_{2p_y} - 0.45\phi_{2s} \quad (25.9)$$
$$\psi_b = 0.55\phi_{2p_z} - 0.71\phi_{2p_y} - 0.45\phi_{2s}$$

Como la suma de los cuadrados de los coeficientes de cada orbital híbrido es igual a uno, podemos calcular su carácter p y s. La fracción de carácter $2p$ es $(0.55)^2 + (0.71)^2 = 0.80$. La fracción de carácter $2s$ es $(-0.45)^2 = 0.20$. Por tanto, la hibridación de los orbitales híbridos enlazantes se describe como sp^4. Esto difiere de la primera aproximación sp^3, como predice la regla de Bent.

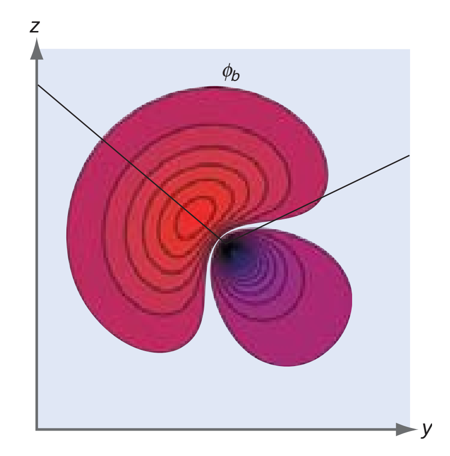
En la Figura 25.5 se muestran los dos orbitales híbridos. Nótese que cada uno de los orbitales híbridos dirigidos cae a lo largo de alguna de las direcciones de enlace y tiene poca amplitud a lo largo de las demás direcciones. Esos orbitales híbridos pueden verse como la base de la línea que conecta los átomos ligados en la estructura de Lewis del agua

H–Ö–H

Esta figura muestra una representación realística de los orbitales híbridos que se puede comparar con la versión “reducida” de la Figura 25.3.

Volvamos ahora nuestra atención al par de electrones solitarios. El objetivo es deducir dos orbitales híbridos adicionales mutuamente ortogonales para los pares solitarios, cada uno de los cuales es ortogonal a σ_a y σ_b. Recordemos que la razón por la que hacemos que todos los pares solitarios y los orbitales enlazantes son ortogonales entre sí, es crear un modelo de enlace local. Si todos los pares solitarios e híbridos enlazantes son ortogonales, entonces contribuyen independientemente a la densidad electrónica y a la energía total en la máxima extensión posible.

En la construcción de los orbitales de los pares solitarios híbridos se incluye ϕ_{2p_x}. De nuevo usamos la condición de que si el coeficiente de cualquier orbital atómico (que se denota por el índice j) en el i-ésimo orbital híbrido es c_i^j, entonces la suma de los cuadrados de los coeficientes sobre todos los orbitales híbridos es $\sum_i (c_{ji})^2 = 1$. Esta condición asegura que no se distribuye más carácter total s y p a los orbitales híbridos que el que pueden proporcionar los OA. Los pasos para construir los orbitales de los pares solitarios se describen en el Problema Ejemplo 25.6.



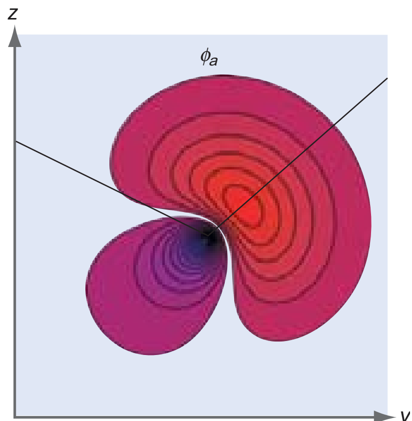


FIGURA 25.5
Orbitales enlazantes híbridos dirigidos para el H_2O. Las líneas negras muestran el ángulo de enlace y la orientación orbital. Los contornos rojo y azul corresponden a los valores más positivo y menos positivo de la amplitud.

PROBLEMA EJEMPLO 25.6

Deduzca los orbitales híbridos para los pares solitarios del H_2O. Para maximizar la separación angular del enlace y los híbridos del par solitario, elija que los orbitales de los pares solitarios de modo que sean simétricos con respecto al plano y-z y que caigan en un plano perpendicular al plano de los orbitales enlazantes.

Solución

Los orbitales del par solitario tienen la forma

$$\psi_c = d_1\phi_{2p_z} + d_2\phi_{2p_y} + d_3\phi_{2s} + d_4\phi_{2p_x}$$
$$\psi_d = d_5\phi_{2p_z} + d_6\phi_{2p_y} + d_7\phi_{2s} + d_8\phi_{2p_x}$$

Los cálculos de los coeficientes se pueden simplificar usando los siguientes argumentos de simetría. Como los orbitales del par solitario caen en el plano x-z, sabemos que el coeficiente de ϕ_{2p_y} es cero. Como el orbital $2s$ es esféricamente

simétrico,el coeficiente de ϕ_{2s} es el mismo en ambos híbridos. Como los orbitales del par solitario están situados simétricamente por encima y por debajo del plano y–z, el coeficiente de ϕ_{2p_z} es el mismo en ambos híbridos y el coeficiente de ϕ_{2p_x} en los dos orbitales de pares solitarios es igual en magnitud y de signo opuesto. Estas condiciones reducen el número de coeficientes a tres:

$$\psi_c = d_1\,\phi_{2p_z} + d_3\,\phi_{2s} + d_4\,\phi_{2p_x}$$
$$\psi_d = d_1\,\phi_{2p_z} + d_3\,\phi_{2s} - d_4\,\phi_{2p_x}$$

Ahora aplicamos la condición $\sum_i (d_{ji})^2 + (c_{ji})^2 = 1$ para determinar estos tres coeficientes, usando los valores conocidos de c_i^J para los híbridos enlazantes:

$$d_1^2 + d_1^2 + (0.55)^2 + (0.55)^2 = 1 \quad \text{o} \quad d_1 = \sqrt{\frac{1-2\times(0.55)^2}{2}} = \pm 0.45$$

$$d_3^2 + d_3^2 + (0.45)^2 + (0.45)^2 = 1 \quad \text{o} \quad d_3 = \sqrt{\frac{1-2\times(0.45)^2}{2}} = \pm 0.55$$

$$d_4^2 + d_4^2 + (0)^2 + (0)^2 = 1 \quad \text{o} \quad d_4 = \sqrt{\frac{1-2\times(0)^2}{2}} = \pm 0.71$$

¿Qué signo elegimos para los coeficientes? El coeficiente d_1 se elige que sea negativo, de forma que los orbitales híbridos para los pares solitarios apuntan en la dirección $-z$ (lejos de los híbridos enlazantes). El coeficiente d_3 se elige que sea negativo por las razones que acabamos de dar. El coeficiente d_4 se elige de modo que sea positivo para hacer que los híbridos de los pares solitarios sean ortogonales a los híbridos enlazantes. Los orbitales de los pares solitarios normalizados resultantes que tienen las propiedades direccionales deseadas y son ortogonales a los demás, así como a los orbitales ψ_a y ψ_b, vienen dados por

$$\psi_c = -0.45\phi_{2p_z} - 0.55\phi_{2s} + 0.71\phi_{2p_x}$$
$$\psi_d = -0.45\phi_{2p_z} - 0.55\,\phi_{2s} - 0.71\phi_{2p_x}$$

El orbital híbrido ψ_c apunta en la dirección positiva de x y ψ_d apunta en la dirección negativa de x. La forma general de esas funciones de onda es similar, pero no idéntica, a las mostradas en la Figura 25.4.

El carácter s de los híbridos del par solitario es $(0.55)^2 = 0.30$ y el carácter p es $(0.45)^2 + (0.71)^2 = 0.71$, para la hibridación $sp^{2.3}$. De acuerdo con la regla de Bent, la hibridación de los híbridos enlazantes tiene más carácter p que sp^3, mientras que la hibridación de los pares de electrones no enlazantes tiene más carácter s que sp^3.

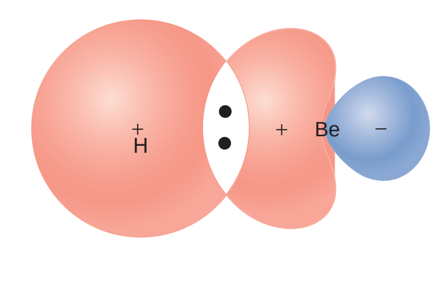
Este cálculo del H_2O ilustra cómo construir orbitales híbridos enlazantes con una orientación relativa deseada. Hasta ahora, la energética de este proceso no ha sido discutida. En átomos polielectrónicos, la energía del orbital 2p es mayor que la del orbital 2s. ¿Cómo se pueden mezclar estos orbitales en todas las proporciones posibles sin poner energía en el átomo? Para crear el conjunto de orbitales híbridos ocupados sobre un entorno de oxígeno aislado en el estado fundamental ciertamente se requeriría energía, sin embargo, la subsiguiente formación de enlaces con el átomo central disminuye la energía, dando lugar a una disminución global de la energía de la molécula relativa a los átomos aislados después de la formación del enlace. En el lenguaje del modelo de hibridación, el coste en energía de promocionar los electrones desde la configuración $1s^2 2s^2 2p^4$ a la configuración $1s^2\psi_c^2\psi_d^2\psi_a^1\psi_b^1$ está más que amortizado por la energía ganada en la formación de los dos enlaces O–H.

Tengamos en cuenta que las etapas individuales en la formación de la molécula de H_2O tal como la promoción del átomo de O, seguida por la creación de los enlaces O–H, son sólo una forma de describir la formación del H_2O, en lugar de una serie de eventos reales. Finalmente, H_2O tiene un ángulo de 104.5° porque esta distribución de los núcleos y los electrones asociados minimiza la energía total de la molécula. El lenguaje del modelo de hibridación no debe tomarse demasiado literalmente ya que ni el proceso de promoción,

ni los orbitales, son observables y en realidad no pueden asignarse a cantidades que no se pueden medir. La Sección 25.6 da cuenta de la realidad de los orbitales con más detalle.

25.4 Utilización de la hibridación para describir el enlace químico

La utilización del modelo de hibridación para crear los orbitales enlazantes locales, proporciona la base mecanocuántica de los conceptos inherentes a la estructuras de Lewis. Por ejemplo, consideremos el BeH_2, cuyo estado natural no es una molécula aislada porque forma un sólido mediante la polimerización de unidades de BeH_2 estabilizadas por enlaces de hidrógeno. Consideremos sólo una unidad de BeH_2. El Be tiene la configuración $1s^2 2s^2 2p^0$ y como no tiene electrones desapareados, no es obvio cómo se pueden explicar los enlaces a los átomos de H en el modelo de Lewis. En el marco dado anteriormente, los orbitales $2s$ y $2p$ están hibridizados para crear híbridos enlazantes sobre el átomo de Be. Como se sabe que el ángulo de enlace es 180°, se construyen dos orbitales equivalentes y ortogonales, con hibridación *sp* como los que se dan en la Ecuación (25.3). Esto permite describir el Be como $1s^2(\psi_a)^1(\psi_b)^1$. En esta configuración, el Be tiene dos electrones desapareados y, por tanto, el átomo hibridizado es divalente. Los orbitales se representan esquemáticamente en la Figura 25.6. Para conectar con las estructuras de Lewis, el par de electrones enlazante se sitúa en la región de solapamiento entre los orbitales de Be y H como se indica por los puntos. En realidad, la densidad electrónica enlazante se distribuye en la región entera en la que los orbitales tienen amplitud no nula. Los modelos de enlace localizado y deslocalizado para el BeH_2 se comparan en la Sección 25.6.



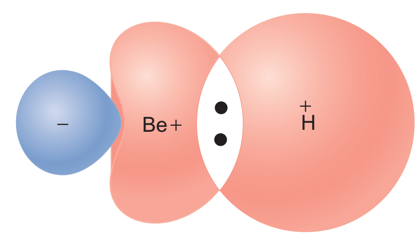


FIGURA 25.6
El enlace del BeH_2 usando dos orbitales híbridos *sp* del Be. Los dos orbitales híbridos enlazantes del Be–H se muestran por separado.

Como segundo ejemplo, la Figura 25.7 es una representación de hibridación de enlace de valencia que representa el enlace en eteno y etano. Para el eteno, cada átomo de carbono se promueve a la configuración $1s^2 2p_y^1(\psi_a)^1(\psi_b)^1(\psi_c)^1$ antes de formar cuatro enlaces C–H σ, un enlace C–C σ y un enlace C–C π. El máximo solapamiento entre los orbitales *p* para crear un enlace π en el eteno ocurre cuando todos los átomos se sitúan en el mismo plano. El doble enlace está formado por un enlace σ y un enlace π. Para el etano, cada átomo de carbono se promueve a la configuración $1s^2(\psi_a)^1(\psi_b)^1(\psi_c)^1(\psi_d)^1$ antes de formar seis enlaces C–H σ y un enlace C–C σ.

Para cerrar esta discusión de la hibridación puede ser útil resaltar la ventaja del modelo y puntualizar alguno de sus defectos. La principal ventaja de la hibridación es que es un modelo fácilmente comprensible con una considerable potencia predictiva. Retiene las características principales de las estructuras de Lewis para describir los enlaces ortogonales locales entre átomos adyacentes, en tér-

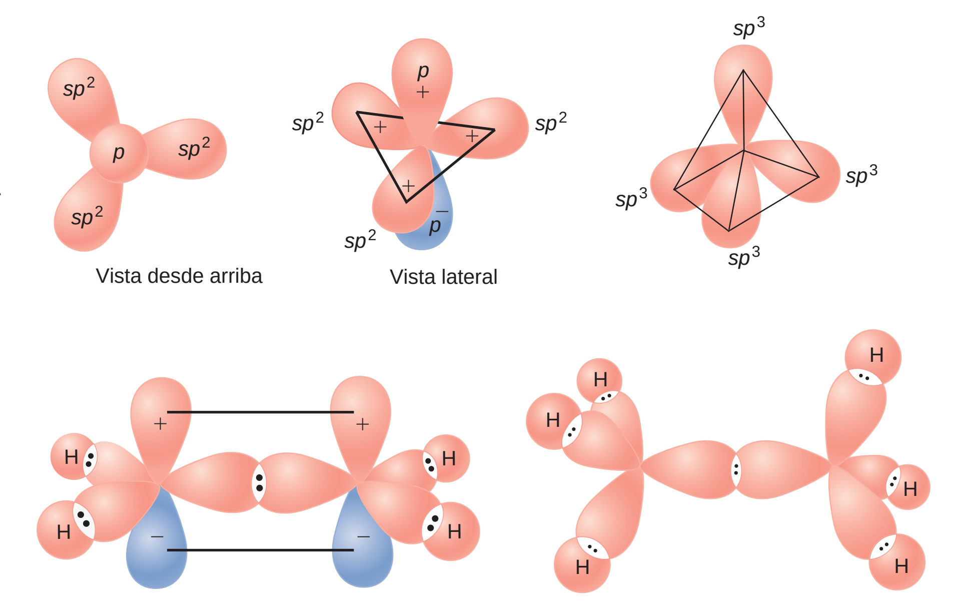


FIGURA 25.7
En la parte de arriba se muestra la disposición de los orbitales híbridos del carbono sp^2 y sp^3. En la parte de abajo se muestra una descripción esquemática del enlace del eteno (izquierda) y etano (derecha) usando orbitales de enlace híbridos.

minos del apareamiento de electrones y justifica las estructuras de Lewis en el lenguaje de la Mecánica Cuántica. La hibridación también proporciona una base teórica a las reglas VSEPR a través de la construcción de los orbitales localizados para los electrones enlazantes y los pares solitarios.

La hibridación también ofrece más que un marco útil para comprender los ángulos de enlace de las moléculas. Como el OA 2*s* tiene una energía más baja que el nivel 2*p* en los átomos polielectrónicos, la electronegatividad de un átomo hibridizado crece con el aumento del carácter *s*. Por tanto, el modelo de hibridación predice que un átomo de carbono con hibridación *sp* es más electronegativo que un átomo de carbono con hibridación sp^3. La evidencia de este efecto se puede ver en la observación de que el extremo positivo del momento dipolar de N≡C–Cl está sobre el átomo de Cl. Concluímos que el átomo de carbono en el grupo cianuro es más electronegativo que el átomo de cloro. Como el aumento del carácter *s* da lugar a un acortamiento de las longitudes de enlace y como los enlaces más cortos, generalmente tienen una fuerza de enlace mayor, el modelo de hibridación proporciona una correlación entre el carácter *s* y la fuerza del enlace. Estos ejemplos ilustran que el modelo de hibridación tiene una potencia predictiva mayor que el modelo VSEPR.

El modelo de hibridación también tiene varios defectos. Para ángulos de enlace conocidos, se puede calcular la hibridación como se hizo para el etano y el H_2O. Sin embargo se deben usar las prescripciones semiempíricas para estimar el carácter *s* y *p* de un orbital híbrido de una molécula, en ausencia de información estructural. También es más directo construir una hibridación apropiada para moléculas simétricas tales como el metano, que para moléculas con pares solitarios de electrones y varios ligandos diferentes enlazados al átomo central. Además, la representación de los híbridos enlazantes que se emplea usualmente (como en la Figura 25.7) parece dar a entender que la densidad electrónica está altamente concentrada en las direcciones de los enlaces. Esto no es cierto, como podemos ver en la representación realista de orbitales híbridos de la Figura 25.5. Finalmente, el formalismo conceptual usado para crear los orbitales híbridos da por supuesto muchos más detalles de los que se pueden verificar experimentalmente. Las etapas individuales de promoción de electrones a orbitales desocupados y la posterior hibridación de los mismos puede se útil como una explicación de la geometría observada, pero esas etapas no deben tomarse literalmente.

25.5 Predicción de la estructura molecular usando la teoría de orbitales moleculares

Vamos ahora a considerar un **modelo de enlace deslocalizado** del enlace químico. La teoría OM aproxima la estructura de las moléculas de forma completamente diferente a los modelos de enlace químico locales de VSEPR e hibridación. Los electrones implicados en el enlace se suponen deslocalizados sobre toda la molécula. Cada uno de los orbitales moleculares monoelectrónicos σ_j se expresa como una combinación lineal de orbitales atómicos, tal como $\sigma_j(k) = \sum_i c_{ij}\phi_i(k)$, que se denomina orbital molecular *j*-ésimo del electrón *k*. La función de onda polielectrónica ψ se escribe como un determinante de Slater en el que las entradas individuales son los $\sigma_j(k)$.

En la teoría de orbitales moleculares cuantitativa, la estructura emerge como resultado de resolver la ecuación de Schrödinger. Usando un método variacional, la energía total de la molécula se minimiza con respecto a todos los parámetros de los OM ocupados, tales como la carga efectiva y los coeficientes c_{ij} y con respecto a las posiciones de todos los átomos de la molécula. Las posiciones atómicas para las que la energía tiene su valor mínimo definen la estructura de equilibrio. Aunque este concepto se puede formular en unas cuantas frases, la materialización del mismo es un ejercicio complejo de computación numérica, por tanto nuestro objetivo es una aproximación más cualitativa que proporcione el espíritu de la teoría de orbitales moleculares, sin demasiadas matemáticas.

Para ilustrar esta aproximación, usamos la teoría de OM cualitativa para explicar el ángulo de enlace en dos moléculas triatómicas del tipo H_2A, donde A es uno de los átomos de la secuencia Be → O, y mostramos que la descripción cualitativa del ángulo de enlace óptimo se puede obtener determinando cómo varía la energía de los orbitales moleculares individuales ocupados con el ángulo de enlace. Haciéndolo así, suponemos que la energía total de la molécula es proporcional a la suma de las energía orbitales. Esta suposición está justificada, pese a que

aquí no lo hacemos. Experimentalmente sabemos que BeH_2 es una molécula lineal y H_2O tiene un ángulo de enlace de 104.5°. ¿Cómo se puede explicar esta diferencia usando la teoría de OM?

Comenzamos haciendo estimaciones posibles sobre la naturaleza de los OM ocupados en estas moléculas. La base usada aquí consta de los orbitales 1*s* de H y los orbitales 1*s*, 2*s*, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$ sobre el átomo A. Se pueden generar siete OM usando estos siete OA. El agua tiene 10 electrones y cuatro OM acomodan los ocho electrones de valencia. Como en otros textos, suponemos que los electrones 1*s* del oxígeno están localizados y los OM empiezan a numerarse a partir de los generados por los electrones 2*s* del oxígeno. Recordemos que la energía orbital aumenta con el número de nodos para la partícula en la caja, el oscilador armónico y el átomo de H. También sabemos que cuanto más bajas sean las energías de los OA, más bajas serán las de los OM. Los OM del agua se muestran en la Figura 25.8, y cada OM se describe en términos de los OA a partir de los ciuales se ha construido. Las energías relativas de los orbitales OM se discuten posteriormente. Los OM se etiquetan de acuerdo con su simetría con respecto a una serie de operaciones de rotación y reflexión que dejan inalterada la molécula de agua. Discutiremos la importancia de la simetría molecular en la construcción de los OM a partir de los OA con cierta extensión en el Capítulo 28. De momento es suficiente con considerar en estas designaciones, simplemente como etiquetas. En la siguiente discusión, omitimos los dos OM de energía más baja, que son combinaciones lineales de los OA 1*s* del oxígeno. Debido a que los OA 2*s* tienen energía más baja que los OA 2*p*, los OM sin nodos designados como $1a_1$ en la Figura 25.8 cabe esperar que tengan la energía más baja de todos los OM posibles. Los siguientes OM más altos implican a los orbitales 2*p* del átomo de O.

Los tres orbitales 2*p* tienen una orientación diferente con respecto al plano que contiene los átomos de H. Como resultado, los OM que generan son muy diferentes en energía. Supongamos que la molécula de H_2A se sitúa en el plano *y–z* con el eje *z* bisectando el ángulo H–A–H como se muestra en la Figura 25.4. Ni el OM $1b_2$, generado usando el OA $2p_y$ y ni el OM $2a_1$ generado usando el OA $2p_z$, tienen nodos en la región O–H y, por tanto, tienen carácter enlazante. Sin embargo, como ninguno de ellos tiene nodos, ambos OM tienen una energía más elevada que el OM $1a_1$. Volvemos al OM generado usando el OA $2p_y$ que tiene una energía orbital más baja que el generado usando el OA $2p_z$. Nótese que se ha incorporado algo de mezcla *s–p* en los OM $2a_1$ y $3a_1$ generados a partir de los OA 2s y $2p_z$. Después de discutir los OM formados a partir de los OA $2p_y$ y $2p_z$, volvemos a los OA $2p_x$. El orbital $2p_x$ no tiene solapamiento neto con los átomos de H y da lugar al OM antienlazante $1b_1$ que está localizado sobre el átomo de O. Como este OM no está estabilizado mediante la interacción con el OA 1*s* del H, tiene la energía más elevada de todos los OM considerados. Los OM antienlazantes que tienen energía más alta se pueden generar combinando OA fuera de fase. En la Figura 25.9 se representan los orbitales moleculares calculados numéricamente.

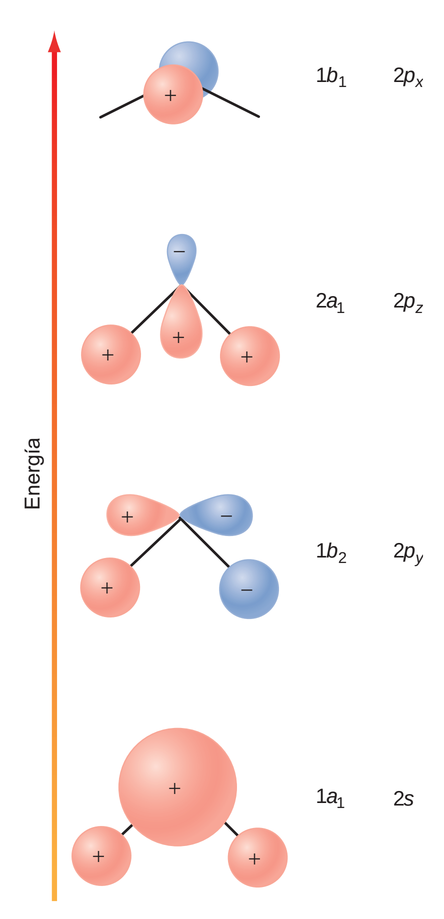


FIGURA 25.8
Los OM de valencia ocupados en el estado fundamental del agua, por orden creciente de energía orbital. Los OM se describen en términos de los OA a partir de los que se han construido. La segunda columna da la simetría de los OM y la tercera columna relaciona los orbitales OA dominantes del átomo de oxígeno.

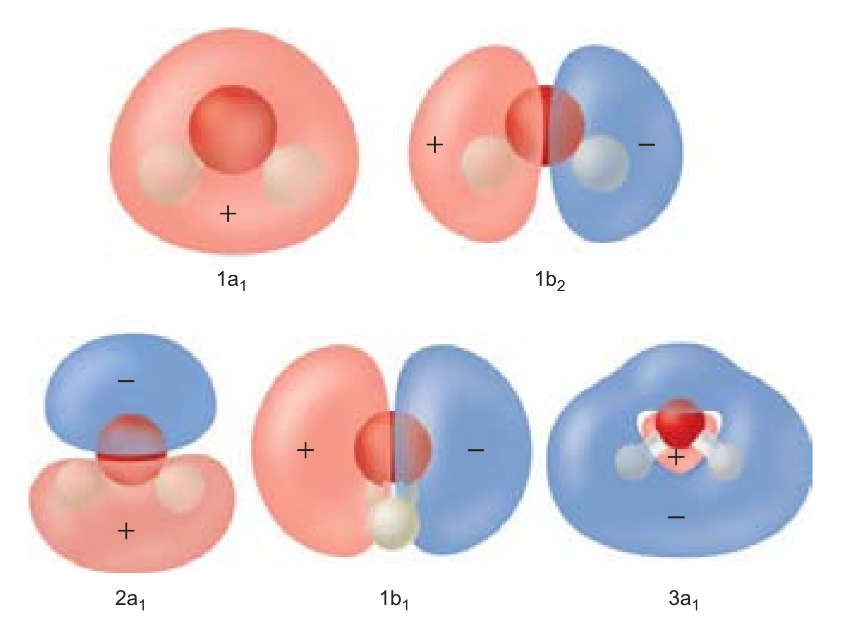


FIGURA 25.9
Se describen los primeros cinco orbitales de valencia del H_2O. Los OM $1b_1$ y $3a_1$ son el HOMO y LUMO, respectivamente. Nótese que el OM $1b_1$ es el OA correspondiente a los electrones $2p_x$ no enlazantes del oxígeno.

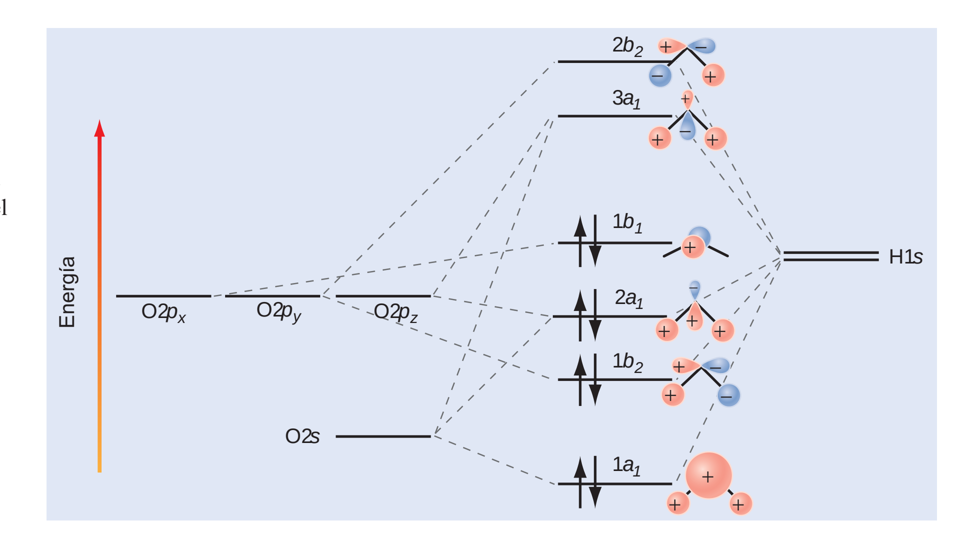


FIGURA 25.10 Diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares del H_2O en su geometría de equilibrio. Para evitar confusión, no se muestran las contribuciones más pequeñas de los OA a los OM ni el OM $1a_1$ generado a partir del OA O1s.

La discusión precedente sobre la energía relativa de los OM es suficiente para confeccionar el diagrama de energía de OM mostrado en la Figura 25.10. Los niveles de energía de OM en esta figura se han dibujado para un ángulo de enlace cercano a 105°, pero los niveles de energía varían con 2θ, como se muestra en la Figura 25.11, que se conoce como **diagrama de correlación de Walsh**. Hay queasegurarse de que se entienden las tendencias mostradas en esta figura debido a que la variación de cada energía OM con el ángulo es la responsable última de que el BeH_2 sea lineal y el H_2O angular. Como veremos más tarde, la variación con 2θ del solapamiento entre el átomo central A y los OA del hidrógeno determina el ángulo de enlace. ¿Cómo varía la energía del OM $1a_1$ con 2θ? El solapamiento entre los orbitales s de A y H es independiente de 2θ, pero como este ángulo disminuye a partir de 180°, el solapamiento entre los átomos de H aumenta. Esto estabiliza la molécula y, por tanto, la energía del orbital $1a_1$ disminuye. En contraste, el solapamiento entre el orbital $2p_y$ y los orbitales 1s del H tiene un máximo en 180° y, por tanto, la energía del orbital $1b_2$ aumenta conforme 2θ decrece. ¿Cuál de esas energías orbitales cambia más rápidamente con el ángulo de enlace? Debido a que el efecto del solapamiento H–H sobre la energía del OM $1a_1$ es un efecto secundario, la energía del orbital $1b_2$ disminuye más rápidamente con el aumento de 2θ de lo que crece la energía orbital del $1a_1$.

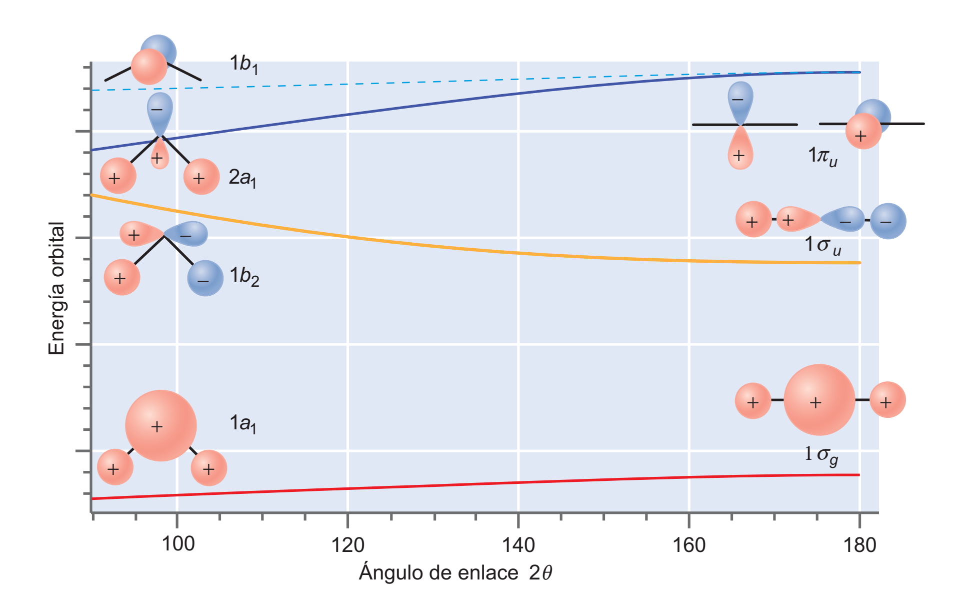


FIGURA 25.11 Variación esquemática de las energías de los OM del agua con el ángulo de enlace. Los símbolos usados a la izquierda para describir los OM se basan en consideraciones de simetría y son válidos para $2\theta < 180°$. Esta nomenclatura se describe en el Capítulo 28.

Consideremos ahora las energías de los OM $2a_1$ y $1b_1$. Los orbitales $2p_y$ y $2p_z$ son antienlazantes y degenerados para una molécula lineal H_2A. Sin embargo, conforme disminuye 2θ a partir de 180°, el orbital $2p_z$ tiene un solapamiento neto con el OA H 1*s* de H y tiene crecientemente más carácter enlazante. Por tanto, la energía del OM $2a_1$ disminuye conforme 2θ disminuye desde 180°. El OM $1b_1$ permanece no enlazante conforme 2θ decrece desde 180°, pero los efectos de la repulsión electrónica dan lugar a una ligera disminuición de la energía orbital. Estas variaciones de las energías OM se describen en la Figura 25.11.

Vamos a considerar las moléculas de BeH_2 y H_2O usando el diagrama de energía OM de la Figura 25.10. BeH_2 tiene cuatro electrones de valencia que están situados en los dos OM más bajos, $1a_1$ y $1b_2$. Como la energía orbital del $1b_2$ disminuye al aumentar 2θ más que el aumento de la energía orbital del $2a_1$, la energía total de la molécula se minimiza si $2\theta = 180°$. Este argumento cualitativo predice que BeH_2, así como cualquier otra molécula con cuatro electrones de valencia, es lineal y tiene la configuración de electrones de valencia $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$. Nótese que la descripción de H_2A en términos de los OM σ con simetría *g* o *u* se aplica sólo a moléculas lineales, mientras que una descripción en términos de $1a_1$ y $1b_2$ se aplica a todas las moléculas angulares.

Consideremos ahora H_2O, que tiene ocho electrones de valencia. En este caso, los cuatro OM más bajos están doblemente ocupados. ¿Para que ángulo se minimiza la energía total de la molécula? Para el agua, la disminución de la energía de los OM $1a_1$ y $2a_1$ conforme 2θ decrece compensa más que de sobra el aumento de la energía del OM $1b_2$. Por tanto, el H_2O es angular, en lugar de lineal y tiene la configuración de electrones de valencia $(1a_1)^2(1b_2)^2(2a_1)^2(1b_1)^2$. El grado de enlace depende de cómo de rápido cambie la energía de los OM con el ángulo. Los cálculos numéricos del agua usando esta aproximación predicen un ángulo de enlace que es muy próximo al valor experimental de 104.5°. Estos ejemplos del BeH_2 y H_2O ilustran cómo se puede usar la teoría OM cualitativamente para predecir los ángulos de enlace.

Estos ejemplos ilustran, también, las diferentes aproximaciones que la teoría OM adopta para predecir la estructura de las moléculas que ofrecen los métodos VSEPR o de hibridación. El mismo procedimiento se puede llevar a cabo para determinar las formas moleculares de moléculas grandes. Aunque este procedimiento implica encontrar un mínimo en una superficie de energía en un espacio cuya dimensión es igual al número de distancias y ángulos de enlace necesarias para definir las geometría molecular, es un proceso que puede implementarse fácilmente en cálculos numéricos. Este método constituye una poderosa herramienta para calcular los niveles de energía y geometría molecular de muchas moléculas de interés para los químicos.

PROBLEMA EJEMPLO 25.7

Prediga la forma de equilibrio de H_3^+, LiH_2 y NH_2 usando la teoría OM cualitativa.

Solución

El H_3^+ tiene dos electrones de valencia y es angular como predice la variación de la energía del OM $1a_1$ con el ángulo, mostrado en la Figura 25.11. El LiH_2 o cualquier molécula del tipo H_2A con cuatro electrones se predice que es lineal. El NH_2 tiene un electrón menos que el H_2O, y es angular, usando el mismo razonamiento del agua.

La **teoría de orbitales moleculares** cualitativa se puede usar para obtener información sobre las reacciones químicas. Recordemos del Capítulo 24 que los OM más altos se extienden hacia afuera desde el centro de la molécula más que los OM más bajos. Por tanto, los OM más altos serán los OM más implicados en las reacciones químicas entre las moléculas. En la teoría OM, el **orbital molecular más alto ocupado (HOMO)** y el **orbital molecular más bajo desocupado (LUMO)** juegan un papel importante en las reacciones químicas, y se denominan orbitales frontera. Consideremos una reacción que implica la transferencia de electrones entre las moléculas A y B. Las energías de los orbitales HOMO y LUMO son específicas de cada molécula y puden alinerase de cualquiera de las dos formas que se indican en la Figura 25.12.

El grado en el que los OM se mezclan es proporcional a $S^2/\Delta\varepsilon$, donde *S* es el solapamiento, y $\Delta\varepsilon$ es la diferencia entre las energías de los OM de las especies A y B. Suponiendo que *S* no es muy diferente para los orbitales bajo consioderación, la mezcla está dominada por $\Delta\varepsilon$. Para las energías relativas de los orbitales de la parte izquierda de la Figura 25.12, la

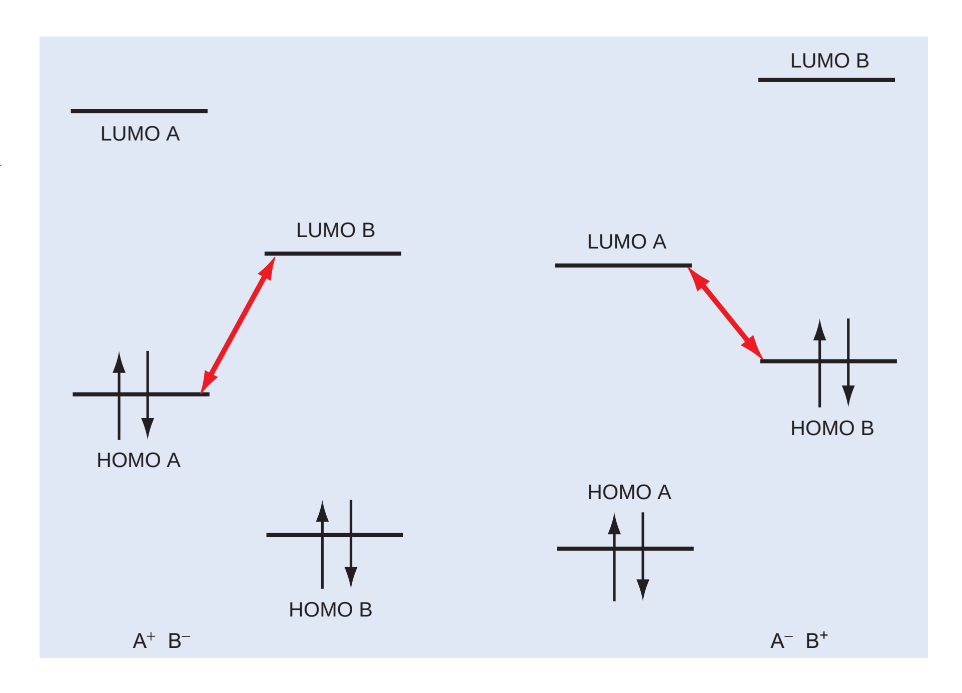


FIGURA 25.12
Interacción entre dos especies A y B. La diferencia de las energías entre los orbitales HOMO y LUMO de A y B determinan la dirección de la transferencia de carga.

separación de energía entre el HOMO A y LUMO B es mucho más pequeña que la que hay entre el LUMO A y el HOMO B. Esto significa que el HOMO A y el LUMO B se mezclan realmente más que el LUMO A y el HOMO B, lo que da lugar a una probabilidad finita de encontrar densidad electrónica adicional sobre B. Esto es equivalente a la transferencia parcial de carga de A a B. Para las energías de los orbitales relativas opuestas, mostradas en la parte derecha de la Figura 25.12, el mismo razonamiento predice que la transferencia electrónica ocurrirá de B a A en lugar de A a B.

25.6 ¿Cómo de diferentes son los modelos de enlace localizado y deslocalizado?

La teoría de orbitales moleculares y la teoría del enlace valencia basada en la hibridación se han desarrollado usando enlaces deslocalizados y localizados, respectivamente. Estos modelos aproximan el enlace químico desde muy diferentes puntos de partida. Sin embargo, es instructivo comparar las funciones de onda moleculares generadas por estos modelos usando el BeH_2 como ejemplo. Ya hemos discutido el BeH_2 con la aproximación del orbital híbrido en la Sección 25.4 y ahora formulamos la función de onda polielectrónica usando el modelo OM. Para minimizar el tamaño del determinante de la Ecuación (25.11), suponemos que los electrones 1*s* del Be no están deslocalizados en la molécula. Con este supuesto, el BeH_2 tiene la configuración $1s_{Be}^2(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$. Sobre la base de los requerimientos de simetría impuestos a los OM por la geometría lineal (*véase* el Capítulo 28), los dos OM de energía más baja son

$$\sigma_g = c_1(\phi_{H1sA} + \phi_{H1sB}) + c_2\phi_{Be2s} \tag{25.10}$$

$$\sigma_u = c_3(\phi_{H1sA} - \phi_{H1sB}) - c_4\phi_{Be2p_z}$$

La función de onda determinantal polielectrónica que satisface el requerimiento de Pauli es

$$\psi(1,2,3,4) = \frac{1}{4!}\begin{vmatrix} \sigma_g(1)\alpha(1) & \sigma_g(1)\beta(1) & \sigma_u(1)\alpha(1) & \sigma_u(1)\beta(1) \\ \sigma_g(2)\alpha(2) & \sigma_g(2)\beta(2) & \sigma_u(2)\alpha(2) & \sigma_u(2)\beta(2) \\ \sigma_g(3)\alpha(3) & \sigma_g(3)\beta(3) & \sigma_u(3)\alpha(3) & \sigma_u(3)\beta(3) \\ \sigma_g(4)\alpha(4) & \sigma_g(4)\beta(4) & \sigma_u(4)\alpha(4) & \sigma_u(4)\beta(4) \end{vmatrix} \tag{25.11}$$

Cada entrada del determinante es un OM multiplicado por una función de espín.

Ahora usamos una propiedad de un determinante que demostraremos en los problemas del final del capítulo para un determinante 2 × 2, a saber,

$$\begin{vmatrix} a & c \\ b & d \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a & \gamma a + c \\ b & \gamma b + d \end{vmatrix} \quad (25.12)$$

Esta ecuación dice que se puede añadir una columna del determinante multiplicada por una constante arbitraria γ a otra columna, sin cambiar el valor del determinante. Por razones que serán evidentes en breve, reemplazamos los OM σ_g y σ_u con los nuevos OM híbridos $\sigma' = \sigma_g + (c_1/c_3)\sigma_u$ y $\sigma'' = \sigma_g - (c_1/c_3)\sigma_u$. Estos OM híbridos están relacionados con los OA por

$$\sigma' = 2c_1\phi_{H1sA} + \left(c_2\phi_{Be2s} - \frac{c_1c_4}{c_3}\phi_{Be2p_z}\right) \quad (25.13)$$

$$\sigma'' = 2c_1\phi_{H1sB} + \left(c_2\phi_{Be2s} + \frac{c_1c_4}{c_3}\phi_{Be2p_z}\right)$$

La transformación de σ_g y σ_u a σ' y σ'' implica dos etapas como la de la Ecuación (25.12). Nótese que con esta transformación, ϕ_{H1sB} no aparece en σ' y ϕ_{H1sA} no aparece en σ''. Debido a la propiedad de los determinantes citados anteriormente, ni $\psi(1,2,3,4)$ —*ni ningún observable molecular*— quedará afectado por el cambio de los OM. Por tanto, las configuraciones $1s_{Be}^2$ $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$ y $1s_{Be}^2[1\sigma_g + (c_1/c_3)1\sigma_u]^2[1\sigma_g - (c_1/c_3)1\sigma_u]^2$ son completamente equivalentes y no hay experimento que pueda distinguir entre ellas.

¿Por qué hemos hecho este cambio particular? La Ecuación (25.13) y los gráficos de contorno de la Figura 25.13 muestran que los nuevos OM σ' y σ'' son OM enlazantes localizados, uno que combina el orbital $1s$ del H_A con un OA híbrido *s–p* del Be, y el otro que combina el orbital $1s$ del H_B con un OA híbrido *s–p* del Be. En otras palabras, los dos OM deslocalizados σ_g y σ_u se han transformado en dos orbitales enlazantes híbridos localizados sin cambiar la función de onda molecular $\psi(1,2,3,4)$. Este resultado puede generalizarse al enunciado de que para cualquier configuración molecular de capa cerrada, el conjunto de

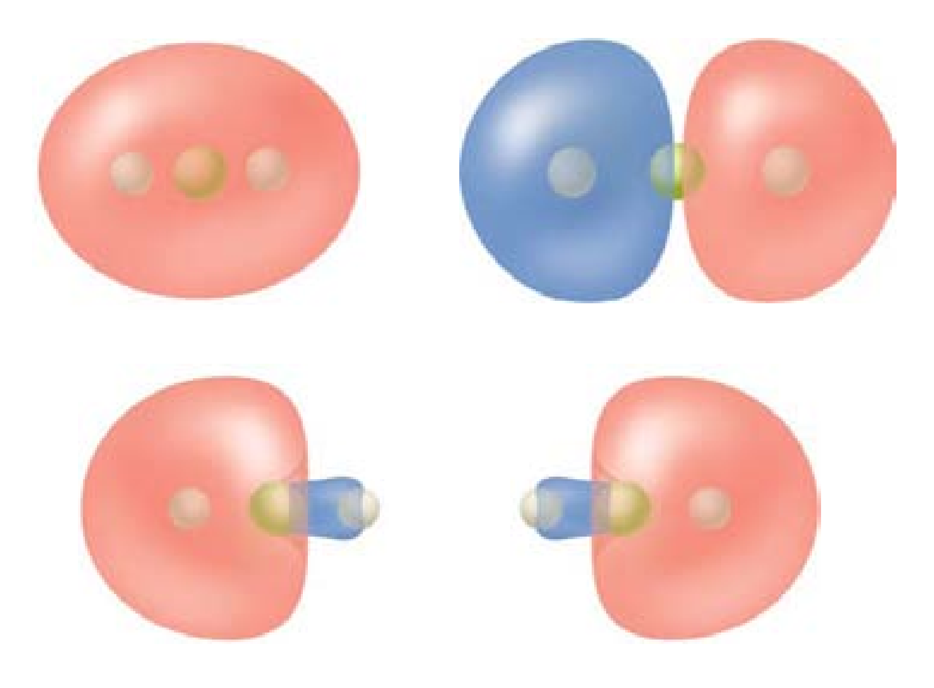


FIGURA 25.13
Representación esquemática de los OM deslocalizados σ_g y σ_u y los orbitales enlazantes localizados σ' y σ''.

OM deslocalizados se pueden transformar en un conjunto de orbitales localizados que implican predomonantemente dos átomos vecinos. Esta transformación no es posible para moléculas de capa cerrada o para las moléculas conjugadas y aromáticas, que discutimos en la sección siguiente.

Como muestra el ejemplo del BeH_2, la distinción entre los orbitales localizados y deslocalizados no está tan clara como parecia estarlo al comienzo de este capítulo. Para comprender esto, deberíamos distinguir entre observables y elementos de un modelo que no son susceptibles de medida. Pese a que la función de onda polielectrónica $\psi(1, ..., n)$ no se puede determinar, la densidad de probabilidad $|\psi(1, ..., n)|^2$ se puede medir usando técnicas como la difracción de rayos X y de electrones. Por tanto, la magnitud de la función de onda molecular polielectrónica es un observable. En contraste, los OM y OA monoelectrónicos individuales que se usan para construir una función de onda polielectrónica antisimétrica no son observables y no son susceptibles de medida directa. Son una parte del modelo que se ha construido para explicar las propiedades de los átomos y moléculas polielectrónicas. Sin embargo, al final sólo es significativa $\psi(1, ..., n)$, y no las funciones de base en las que la función de onda molecular se ha desarrollado. Debido a que los dos conjuntos de funciones de base diferentes, σ_g y σ_u y σ' y σ'', se pueden usar para construir $\psi(1,2,3,4)$, no es significativo asociadas alguna de ellas a la realidad.

Después de dicho esto, nótese que trabajar con σ' y σ'' tiene algunas desventajas, debido a que no son funciones propias del operador de Hartree-Fock. Esto significa que no podemos asignar energías orbitales a estas funciones o dibujardiagramas de niveles de energía como los mostrados en la Figura 25.10. En contraste, los OM deslocalizados que proporcionan soluciones a las ecuaciones Hartree-Fock moleculares tienen energía orbital bien definida, lo que permite construir los diagramas de energía de OM. Debido a estas ventajas, generalmente se usan los OM deslocalizados en lugar de los orbitales localizados, para decsribir la configuración electrónica de las moléculas.

25.7 Teoría de orbitales moleculares cualitativa para moléculas conjugadas y aromáticas: el modelo de Hückel

Las moléculas en las secciones precedentes sehan discutido usando bien un modelo del enlace químico localizado o uno deslocalizado. Este no es el caso de las **moléculas conjugadas** y aromáticas. Estos compuestos son, generalmente, menos reactivos que las moléculas con enlaces dobles aislados y su mayor estabilidad proviene de la deslocalización electrónica. Las moléculas conjugadas como el 1,3-butadieno tienen un esqueleto de carbono plano con enlaces simples y dobles alternados. El butadieno tiene longitudes de enlace simple y doble de 147 y 134 pm, respectivamente. Esos enlaces simples son más cortos que la longitud del enlace sencillo en el etano (154 pm). Esta comparación sugiere que se forma una red π deslocalizada, dando lugar a una molécula más fuertemente enlazada con enlaces sencillos más cortos. Esta red deslocalizada se puede modelar en términos del acoplamiento entre el átomo de carbono con hibridación sp^2 en un esqueleto de átomos de carbono con enlace σ. La disminución de la energía total que se puede atribuir a la formación de la red π es responsable de la diferencia de reactividad entre las moléculas conjugadas y las que tienen dobles enlaces aislados.

Las **moléculas aromáticas** son una clase especial de moléculas conjugadas. Están basadas en estructuras en anillo que son particularmente estables en las reacciones químicas. Aunque no hay una forma única de caracterizar la aromaticidad, es necesaria la presencia de circuitos cerrados de electrones móviles para que una molécula sea aromática. Debido a que tales corrientes implican la deslocalización de electrones, el enlace en moléculas aromáticas no se puede explicar por pares de electrones en orbitales localizados. Por ejemplo, los modelos de apareamiento de electrones loca-

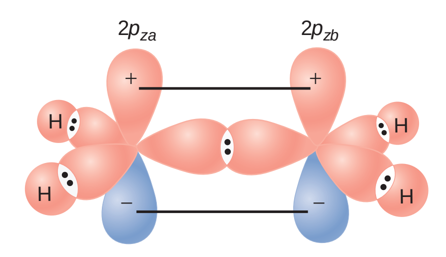


FIGURA 25.14
En la teoría de Hückel, los orbitales atómicos p que se combinan para formar los OM π se tratan separadamente del esqueleto de carbono con enlaces σ sp^2.

les del benceno dan lugar a las estructuras de Kekulé ⌬ y ⌬ con dos longitudes de enlace diferentes. Sin embargo, el benceno tiene seis enlaces C–C de longitud igual, 139 pm. Este valor se sitúa entre las longitudes de los enlaces simple y doble del 1,3-butadieno. Esto sugiere que los seis electrones π están distribuidos en los seis átomos de carbono, en lugar de sólo sobre tres carbonos, como requiere el apareamiento de electrones. Por tanto, hace falta un modelo deslocalizado para discuitr las moléculas aromáticas. Esto también es cierto para la red π formada en las moléculas conjugadas, aunque esta clase de moléculas no tiene circuitos cerrados de electrones móviles.

Erich Hückel formuló una aplicación particularmente útil de la teoría de OM cualitativa, para calcular los niveles de energía de los electrones π deslocalizados en moléculas conjugadas y aromáticas. A pesar de su simplicidad, el **modelo de Hückel** predice correctamente la estabilización que surge de la deslocalización. Las reglas de Hückel también predicen cuál de los muchos polienos cíclicos posibles serán aromáticos. En el modelo de Hückel, la red de OM π que resulta del solapamiento de los orbitales p individuales se puede tratar separadamente de la red σ del esqueleto de carbono. El modelo de Hückel usa el modelo de enlace valencia localizado y la hibridación para describir el esqueleto de enlaces σ y la teoría OM para describir los electrones π deslocalizados.

¿Cómo se pueden expresar los OM deslocalizados en términos de los OA localizados $2p_z$? Comenzamos con un ejemplo sencillo. Consideremos la red de enlaces σ de los carbonos hibridizados sp^2 en el eteno como el esqueleto que define una “caja” en la que los electrones $2p$ están delocalizados (Figura 25.14). La molécula se sitúa en el plano x–y. Los electrones $2p$ se tratan separadamente de este esqueleto σ y se construye un OM como combinación lineal de los orbitales $2p_z$ sobre cada átomo de carbono:

$$\psi_\pi = c_1\phi_{2p_{za}} + c_2\phi_{2p_{zb}} \tag{25.14}$$

Como hicimos en la Sección 24.2, se usa el método variacional para calcular los coeficientes que dan la energía más baja de los dos OM que resultan de la combinación de los dos OA. Obtenemos las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} c_1(H_{aa} - \varepsilon S_{aa}) + c_2(H_{ab} - \varepsilon S_{ab}) = 0 \\ c_1(H_{ba} - \varepsilon S_{ba}) + c_2(H_{bb} - \varepsilon S_{bb}) = 0 \end{aligned} \tag{25.15}$$

De un modo similar al discutido en el Capítulo 23, las integrales del tipo H_{aa} se llaman integrales de Coulomb, las integrales del tipo H_{ab} se llaman integrales de resonancia, y las integrales del tipo S_{ab} se llaman integrales de solapamiento. En lugar de evaluar esas integrales, en el modelo de Hückel sus valores se obtienen a partir de los datos termodinámicos y espectroscópicos experimentalmente de las diferentes moléculas conjugadas. Debido a que utiliza información tanto teórica como experimental, el modelo de Hückel constituye una **teoría semiempírica**.

En una aproximación simplificada, se supone que las integrales de Coulomb y resonancia son las mismas para todos los hidrocarburos conjugados y que vienen dados por los símbolos α y β, respectivamente, donde α es el negativo de la energía de ionización del orbital $2p$ y β, que es negativo, se deja, usualmente, como un parámetro ajustable. No hay que confundir esta notación con la de espín arriba y espín abajo. Para simplificar los cálculos, suponemos que $S_{aa} = S_{bb} = 1$ y $S_{ab} = 0$, incluso cuando a y b se refieren a átomos adyacentes. Esto es una simplificación más bien drástica, proque si el solapamioento entre átomos adyacentes fuera cero, no ocurriría la formación del enlace. Con estas suposiciones, el determinante secular que se usa para obtener las energías OM y los coeficientes de los OA para el eteno es

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \tag{25.16}$$

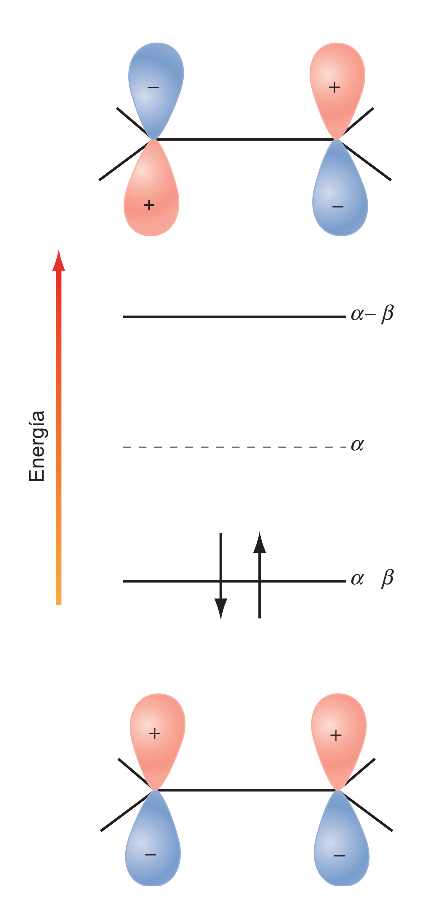


FIGURA 25.15
Niveles de energía y orbitales moleculares de los electrones π del eteno.

Como mostramos en el Problema ejemplo 25.8, las energías de los dos OM son $\varepsilon = \alpha \pm \beta$, y $c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2}$ si $\varepsilon = \alpha + \beta$ y $-c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2}$ si $\varepsilon = \alpha - \beta$. Estos resultados se muestran pictóricamente en la Figura 25.15. El parámetro α juega el papel de

energía de referencia, debido a que es la energía de los OA $2p_z$ en ausencia de deslocalización. Nótese que el OM que corresponde a la energía más baja es un OM enlazante y el OM que corresponde a la energía más alta es un OM antienlazante.

PROBLEMA EJEMPLO 25.8

Verificar que las soluciones de las energías OM y los coeficientes de los OA de la Ecuación (25.16) son $c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2}$ si $\varepsilon = \alpha + \beta$ y $c_1 = -c_2 = 1/\sqrt{2}$ si $\varepsilon = \alpha - \beta$.

Solución

Resolvemos la ecuación $(\alpha - \varepsilon)^2 - \beta^2 = 0$, donde $\alpha - \varepsilon = \pm\beta$ o $\varepsilon = \alpha \mp \beta$. Para obtener los coeficientes de $\varepsilon = \alpha + \beta$, resolvemos primero las dos ecuaciones seculares de la ecuación (25.15):

$$c_1(\alpha - [\alpha + \beta]) + c_2\beta = 0 \quad \text{o} \quad c_1 = c_2$$

La normalización de la función de onda da $c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2}$.

Para obtener los coeficientes de $\varepsilon = \alpha - \beta$, se resuelve la primera de las dos ecuaciones seculares de (25.15):

$$c_1(\alpha - [\alpha - \beta]) + c_2\beta = 0 \quad \text{o} \quad c_1 = -c_2$$

La normalización de la función de onda da $c_1 = -c_2 = 1/\sqrt{2}$.

A continuación consideramos el 1,3-butadieno, para el que el determinante secular es

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon S_{11} & H_{12} - \varepsilon S_{12} & H_{13} - \varepsilon S_{13} & H_{14} - \varepsilon S_{14} \\ H_{21} - \varepsilon S_{21} & H_{22} - \varepsilon S_{22} & H_{23} - \varepsilon S_{23} & H_{24} - \varepsilon S_{24} \\ H_{31} - \varepsilon S_{31} & H_{32} - \varepsilon S_{32} & H_{33} - \varepsilon S_{33} & H_{34} - \varepsilon S_{34} \\ H_{41} - \varepsilon S_{41} & H_{42} - \varepsilon S_{42} & H_{43} - \varepsilon S_{43} & H_{44} - \varepsilon S_{44} \end{vmatrix} \tag{25.17}$$

Hacemos varias suposiciones adicionales que simplifican el modelo de Hückel para facilitar la resolución del determinante secular $n \times n$ con $n > 2$: $S_{ii} = 1$ y $S_{ij} = 0$ salvo que $i = j$; $H_{ij} = \beta$ si $i = j \pm 1$, $H_{ij} = \alpha$ si $i = j$, e $H_{ij} = 0$ en los demás casos. Al hacer $H_{ij} = 0$ para átomos de carbono no adyacentes, estamos considerando que la interacción se da entre los orbitales $2p_z$ vecinos. El resultado de las suposiciones simplificadoras efectuadas es que todos los elementos del determinante que están alejados en más de una posición de la diagonal son cero.

Con estas suposiciones, el determinantes secular del buitadieno es

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \tag{25.18}$$

Como se muestra en el Problema Ejemplo 25.9, este determinante tiene las soluciones de las energías orbitales π mostradas en la Figura 25.16.

Veamos algunos de los resultados mostrados en la Figura 25.16. En primer lugar, los coeficientes de los OA en los diferentes OM no son los mismos. En segundo lugar, se ve un patrón de los nodos que es idéntico al de los otros sistemas mecanocuánticos que se han resuelto. El estado fundamental no tiene nodos, y los OM sucesivamente más altos tienen un número creciente de nodos. Recordemos que los nodos corresponden a regiones en las que la probabilidad de encontrar el electrón es baja. Como a que los nodos aparecen entre átomos de carbono, añaden un carácter antienlazante a los OM, lo que aumenta la energía OM.

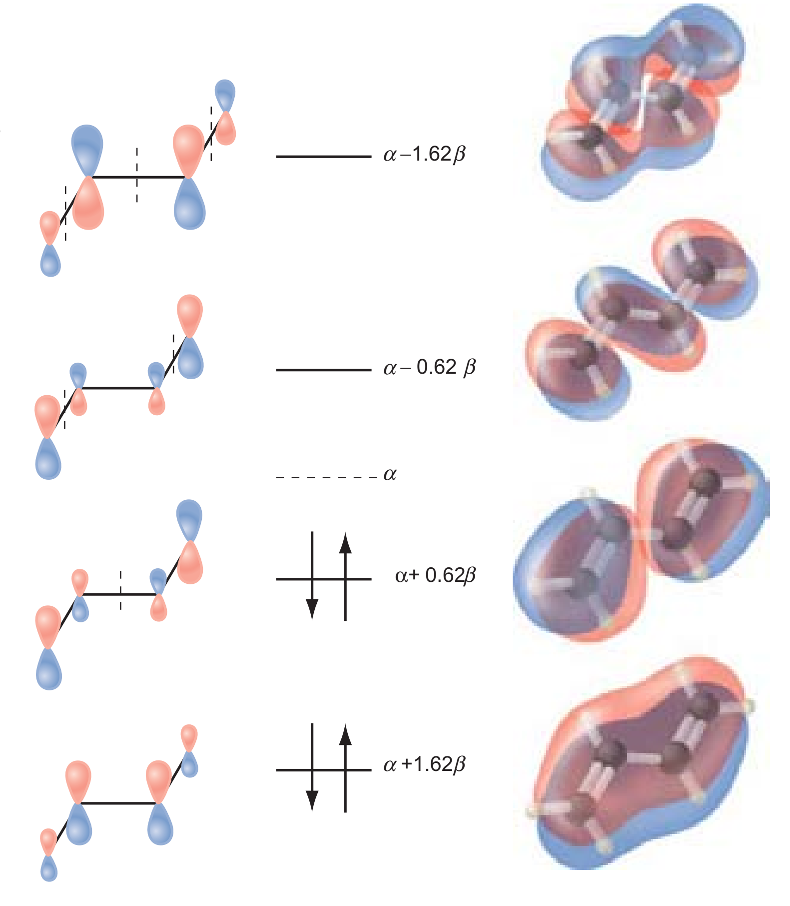


FIGURA 25.16
Niveles de energía y orbitales moleculares para el butadieno en la aproximación de Hückel. Los tamaños de los OA $2p_z$ de la columna de la izquierda, son proporcionales a sus coeficientes en los OM. Los OM se muestran en la columna de la derecha. Los lóbulos rojos y azules indican las amplitudes positiva y negativa, respectivamente. Las líneas de trazos indican los planos nodales.

PROBLEMA EJEMPLO 25.9

Resuelva el determinante secular del butadieno, para obtener las energías OM.

Solución

El determinante secular 4 × 4 se puede desarrollar para dar (*véase* el Suplemento de matemáticas, Apéndice A) la siguiente ecuación:

$$\begin{vmatrix} \alpha-\varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-\varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-\varepsilon & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-\varepsilon \end{vmatrix}$$

$$= (\alpha-\varepsilon)\begin{vmatrix} \alpha-\varepsilon & \beta & 0 \\ \beta & \alpha-\varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \alpha-\varepsilon \end{vmatrix} - \beta\begin{vmatrix} \beta & \beta & 0 \\ 0 & \alpha-\varepsilon & \beta \\ 0 & \beta & \alpha-\varepsilon \end{vmatrix}$$

$$= (\alpha-\varepsilon)^2\begin{vmatrix} \alpha-\varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha-\varepsilon \end{vmatrix} - \beta(\alpha-\varepsilon)\begin{vmatrix} \beta & \beta \\ 0 & \alpha-\varepsilon \end{vmatrix} - \beta^2\begin{vmatrix} \alpha-\varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha-\varepsilon \end{vmatrix} + \beta^2\begin{vmatrix} 0 \\ 0 \end{vmatrix}$$

$$= (\alpha-\varepsilon)^4 - (\alpha-\varepsilon)^2\beta^2 - (\alpha-\varepsilon)^2\beta^2 - (\alpha-\varepsilon)^2\beta^2 + \beta^4$$

$$= (\alpha-\varepsilon)^4 - 3(\alpha-\varepsilon)^2\beta^2 + \beta^4 = \frac{(\alpha-\varepsilon)^4}{\beta^4} - \frac{3(\alpha-\varepsilon)^2}{\beta^2} + 1 = 0$$

Esta ecuación se puede escribir en forma de una ecuación cuadrática:

$$\frac{(\alpha-\varepsilon)^2}{\beta^2}=\frac{3\pm\sqrt{5}}{2}$$

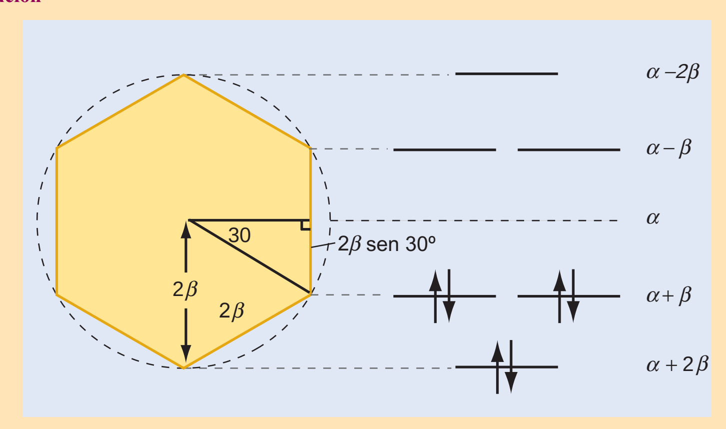
que tiene las soluciones $\varepsilon=\alpha\pm 1.62\beta$ y $\varepsilon=\alpha\pm 0.62\beta$.

El esfuerzo computacional requerido para obtener los niveles de energía y los coeficientes OA para un polieno monocíclico se puede simplificar mucho usando la construcción geométrica siguiente: se inscribe un polígono regular con la forma del polieno en un círculo de radio 2β con uno de los vértices del polígono apuntando directamente hacia abajo. Dibujamos una línea horizontal en cada punto en el que el polígono es tangente al círculo. Estas líneas corresponden a los niveles de energía, y el centro del círculo corresponde a la energía α. Este método se ilustra en el Problema Ejemplo 25.10.

PROBLEMA EJEMPLO 25.10

Use el método del polígono inscrito para calcular los niveles de energía OM de Hückel para el benceno.

Solución



La construcción geométrica muestra que los niveles de energía son $\alpha+2\beta$, $\alpha+\beta$, α, $\alpha-\beta$ y $\alpha-2\beta$. La suma de las energías orbitales para los seis electrones π es $6\alpha+8\beta$.

En la Figura 25.17 se muestran los OM del benceno y sus energías. Nótese que los niveles de energía para $\alpha+\beta$ y $\alpha-\beta$ están doblemente degenerados. Como en el caso del butadieno, El OA más bajo no tiene nodos y la energía del OM crece con el número de planos nodales. La energía orbital promedio de un electrón π del benceno es

$$\frac{1}{6}[2(\alpha+2\beta)+4(\alpha+\beta)]=\alpha+1.33\beta$$

Los niveles de energía para polienos monocíclicos pequeños $(CH)_m$, donde m es el número de carbonos con enlace π, exhiben el patrón mostrado en la Figura 25.18. El valor de energía α separa los OM enlazantes y antienlazantes.

Esta figura proporciona la justificación de las siguientes reglas de Hückel para un sistema conjugado monocíclico de N electrones π:

- Si $N = 4n + 2$, donde n es un entero 0, 1, 2, … , la molécula se estabiliza mediante la red de deslocalización π .

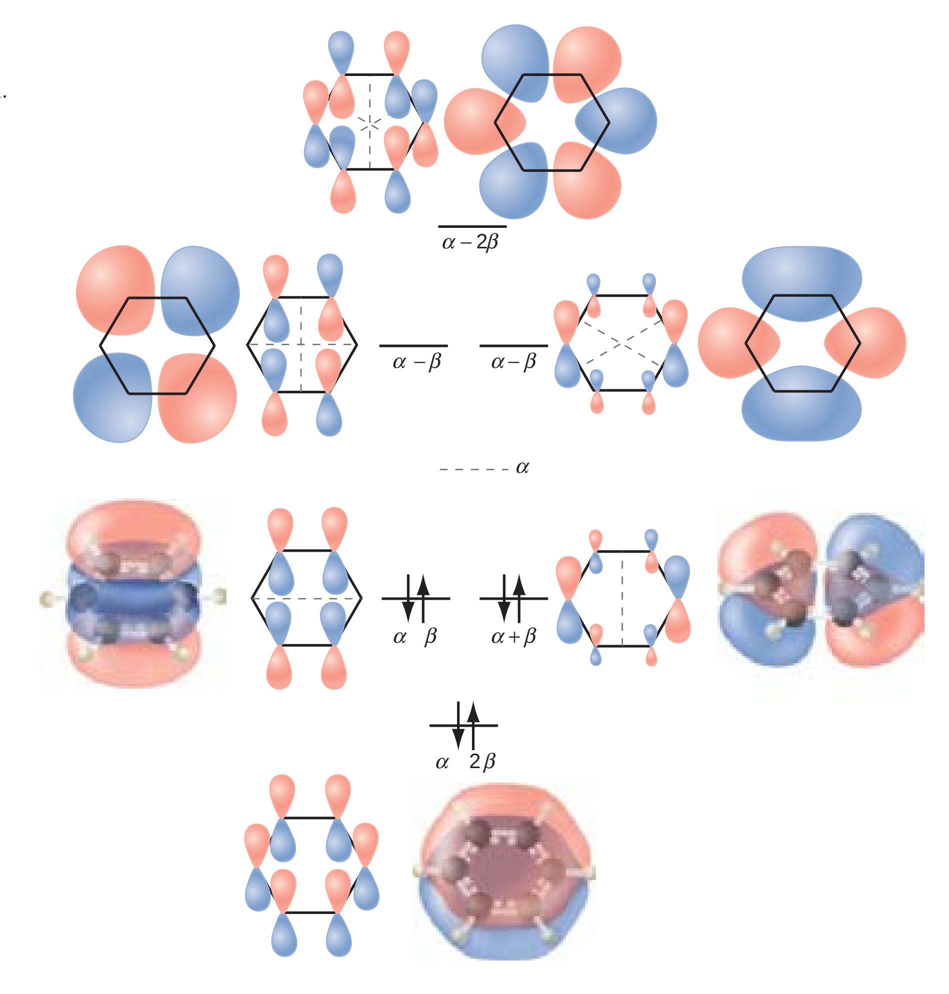


FIGURA 25.17
Niveles de energía y orbitales moleculares del benceno en la aproximación de Hückel. Los tamaños de los OA $2p_z$ son proporcionales a sus coeficientes en el OM. Los OM se muestran en una perspectiva 3D para los OM llenos y con una visión desde arriba para los OM no llenos. Los lóbulos rojo y azul indican las amplitudes positivas y negativas. Las líneas de trazos finas indican planos nodales.

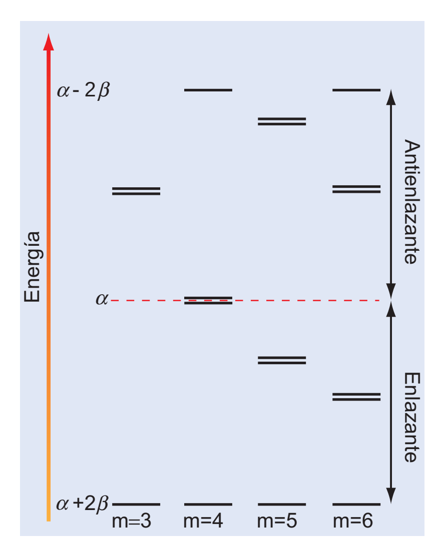


FIGURA 25.18
Se muestran las energías de los OM π para los polienos descritos por la fórmula $(CH)_m$ con m = 3 a 6 carbonos con enlace π. Por claridad se muestran los pares doblemente degenerados ligeramente separados en energía.

- Si $N = 4n + 1$, la molécula es un radical libre.
- Si $N = 4n$, la molécula tiene dos electrones desapareados y es muy reactiva.

La justificación de estas reglas se puede comprender en la Figura 25.18. Para cada polieno cíclico, el nivel de energía más bajo es no degenerado y tiene la energía $\alpha + 2\beta$. Los demás niveles son doblemente degenerados, con la excepción del nivel más alto si m es par. La máxima estabilización se alcanza si $N = 4n + 2$, debido a que todos los electrones π están apareados y situarnos en orbitales enlazantes para los que $\varepsilon < \alpha$. Para $n = 1$, seis electrones π corresponden a la máxima estabilización. El benceno, para el que $m = 6$, es un ejemplo de este caso. A continuación consideremos el benceno con un electrón π nuevo y uno más. Como $N = 5$ ó 7, ambas especies son radicales porque el nivel de energía ocupado más alto no está lleno y ambas son menos estables que el benceno. ¿Qué ocurre en un sistema de máxima estabilización si se quitan dos electrones? Como todos los niveles de energía, excepto el más bajo (y si m es par, el más elevado), están doblemente degenerados, cada uno de los niveles degenerados tiene una ocupación de uno para $N = 4n$, y la molécula es un biradical.

Estas reglas se pueden usar para hacer predicciones como que el C_3H_3, que se forma a partir de cyclopropeno quitando un átomo de H, es más estable como $C_3H_3^+$ ($N = 2$) que como especie neutra C_3H_3 ($N = 3$) o $C_3H_3^-$ ($N = 4$). El ciclobutadieno sin distorsionar ($N = 4$) con cuatro electrones π será un biradical y, por tanto, muy reactivo. La estabilización máxima del $(CH)_5$ corresponde a $N = 6$, como se ve en la Figura 25.18. Por tanto, se predice que $(CH_5)^-$ es más estable que $(CH)_5$ o $(CH)_5^+$. Estas predicciones se han comprobado mediante experimentos y muestran que el modelo de Hückel tiene considerable potencia predictiva, a pesar de sus significativas aproximaciones.

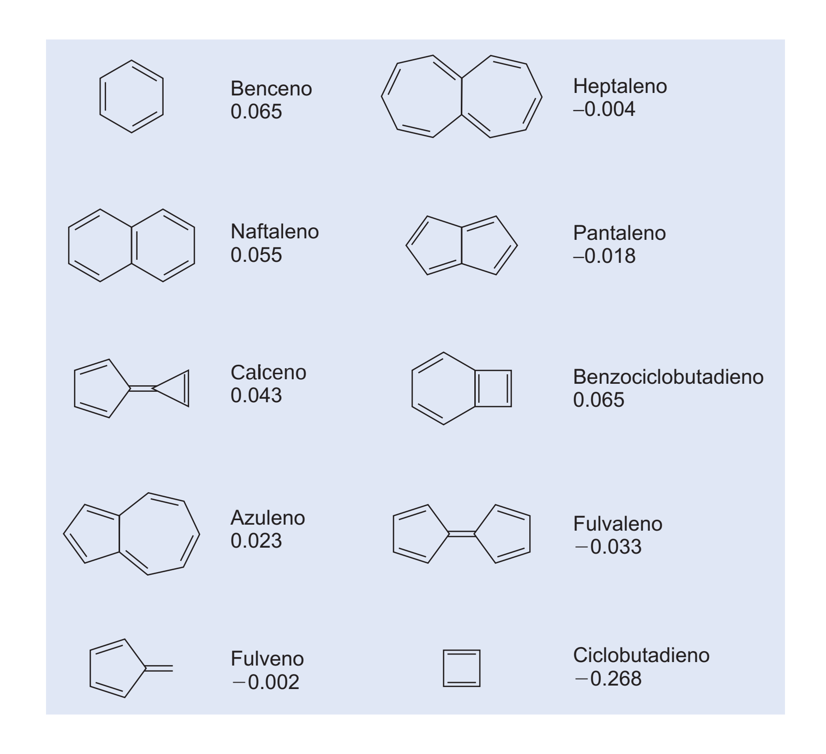


FIGURA 25.19
La energía de deslocalización de resonancia por electrón π para varios polienos cíclicos en unidades de β.

Discutimos ahora la **energía de estabilización resonante** que se origina en los compuestos aromáticos, a través de la presencia de circuitos cerrados de electrones móviles. No hay un método único disponible para calcular esta energía de estabilización. Sin embargo, una forma sencilla de calcularla es comparar la energía de la red π del polieno cíclico con la del polieno lineal que consta de enlaces dobles y simples alternados, con el mismo número y disposición de átomos de hidrógeno. En algunos casos, esta puede ser una molécula hipotética cuya energía de red π se puede calcular usando el método descrito anteriormente. Como L. Schaad y B. Hess han desmostrado [*J. Chemical Education* 51 (1974), 640–643], sólo se pueden obtener resultados significativos para la energía de estabilización de resonancia, si la molécula de referencia es similar en todos los aspectos, excepto en uno: un polieno lineal en lugar de cíclico. Para el benceno, la molécula de referencia tiene la energía π total $6\alpha + 7.608\beta$. En la Figura 25.18, vemos que el valor correspondiente al benceno es $6\alpha + 8\beta$. Por tanto, la energía de estabilización de resonancia por electrón π en el beneno es $(8.000\beta - 7.608\beta)/6 = 0.065\beta$. Utilizamos compuestos de referencia adecuados, estos autores calcularon la energía de estabilización de resonancia para un gran número de compuestos, algunos de los cuales se muestran en la Figura 25.19.

La Figura 25.19 indica que el benceno y el benzociclobutadieno tienen la mayor energía de deslocalización de resonancia calculada de este modo. Se predice que las moléculas con valores negativos de la energía de estabilización de resonancia son más estables como polienos lineales que como polienos cíclicos y se denominan **moléculas antiaromáticas**. Nótese que estos cálculos sólo dan información de la energía de la red π, y se supone que la energía total de la molécula es proporcional a la suma de las energías de los orbitales π ocupados. Hemos ignorado también el posible efecto de la energía de tensión que aparece si los ángulos de enlace C–C–C son significativamente diferentes de 120°, que es el óptimo de la hibridación sp^2. Por ejemplo, el ciclobutadieno, para el que el ángulo de enlace es 90°, tiene una apreciable energía de tensión asociada al esqueleto de enlaces σ, que desestabiliza la molécla con relación al polieno lineal. Una clasificación del grado de aromaticidad basada en los datos experimentales como los termoquímicos, de reactividad y de desplazamiento químico usando espectroscopía de resonancia magnética nuclear (*véase* el Capítulo 29) concuerda bien con las predicciones del modelo de Hückel si se usa la molécula de referencia adecuada para calcular la energía de estabilización de resonancia.

Aunque los ejemplos usados aquí para ilustrar la aromaticidad son compuestos planares, este no es un requerimiento de aromaticidad. Los compuestos sandwich, tales como el ferro-

ceno y como los fullerenos también muestran un comportamiento aromático. Para estas moléculas, los circuitos cerrados de electrones móviles se extienden en las tres dimensiones.

Estos cálculos de moléculas conjugadas y aromáticas muestran la potencia del modelo de Hückel para obtener resultados con un esfuerzo computacional mínimo y sin evaluar ninguna integral o, incluso, usando valores numéricos para α y β. En el modelo de Hückel extendido se hacen menos suposiciones simplificadoras, que tratan los electrones σ y π de forma similar. Es un método semiempírico muy útil y ampliamente usado en Química Cuántica.

25.8 De las moléculas a los sólidos

El modelo de Hückel también es útil para comprender los niveles de energía de un sólido, que puede considerarse como una molécula gigante. Al discutir la aplicación del modelo de la partícula en la caja a los sólidos en el Capítulo 16, vimos que un sólido tiene un espectro de energía que tiene ambos aspectos, continuo y discreto. En el rango de energías denominado banda, el espectro de energía es continuo. Sin embargo, las bandas de energía están separadas por **saltos de bandas** en los que no están permitidos estados cuánticos. El modelo de Hückel (Figura 25.20) es útil para explicar cómo se genera este espectro de energía.

Consideremos una cadena unidimensional de átomos en la que se han formado enlaces π. La combinación de N $2p_x$ orbitales atómicos da lugar al mismo número de OM π como hemos visto en el eteno, butadieno y benceno. La teoría de Hückel predice que la diferencia de energía entre el OM de energía más baja y el de más alta, depende de la longitud de la cadena conjugada, y se aproxima al valor de 4β conforme la cadena se hace infinitamente larga. Todos los N niveles de energía deben seguir situados en el rango entre $\alpha + 2\beta$ y $\alpha - 2\beta$. Por tanto, conforme $N \rightarrow \infty$, el espaciado entre los niveles adyacentes se hace despreciable y el espectro de energía se hace continuo, generando una banda.

La función de onda de la cadena unidimensional larga se indica en la Figura 25.20. En el fondo de la banda, todos los OA están en fase (totalmente enlazante), pero en la parte superior de la banda los OA de átomos adyacentes están fuera de fase (totalmente antienlazantes). A energías cercanas a la de la mitad de la banda, el espaciado nodal es intermedio entre el espaciado de N y de un átomo, haciendo que el estado sea parcialmente enlazante. Las curvas de la energía frente a la distancia de la Figura 23.4 son las que hay que utilizar en este caso. Esto se ha hecho en la Figura 25.21. Para un sólido de dos átomos (molécula diatómica), la función de onda es o bien totalmente enlazante o totalmente antienlazante. Para una cadena larga, se dan todas las posibles funciones de onda entre la totalmente enlazante y la totalmente antienlazante. Por tanto, está permitido todo el rango de energía coloreado en la Figura 25.21

Consideremos un ejemplo específico que muestra los contrastes entre un conductor, un semiconductor y un aislante. En sólidos, las bandas separadas se generan a partir de diferentes OA, tales como los OA 3*s* y 3*p* del Mg. El magnesio, con configuración atómica [Ne]$3s^2$, tiene dos electrones de valencia 3*s* que van a parar a la banda generada mediante el solapamiento de los electrones 3*s* de los átomos de Mg vecinos. Como los N átomos de Mg generan N OM, cada uno de los cuales puede estar doblemente ocupado, los 2N electrones de valencia del Mg llenan completamente la banda generado por los 3*s* (banda inferior en la Figura 25.21). Si hubiera un hueco entre esta banda y la siguiente más alta (banda superior de la Figura 25.21), que se genera a partir de

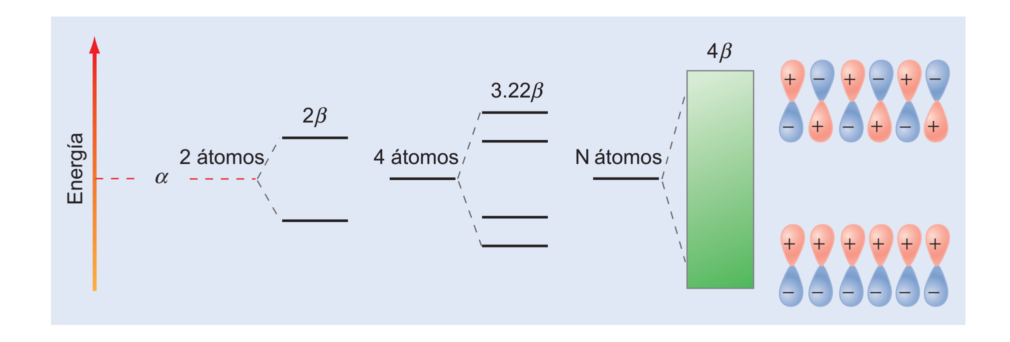


FIGURA 25.20 Los OM generados en una cadena de átomos, usando el modelo de Hückel. Conforme N aumenta, el espectro de energía se hace continuo. Se muestra el rango de energía de los OM en unidades de β.

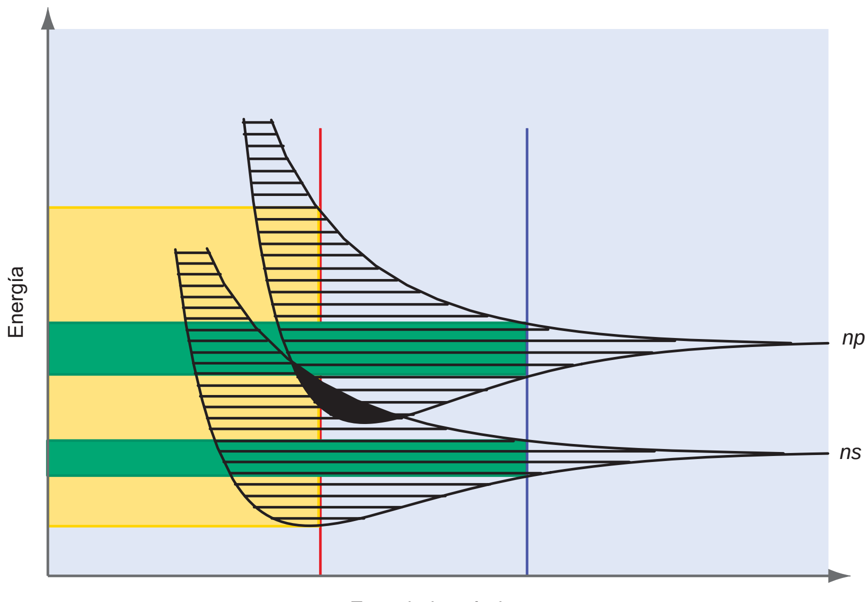


FIGURA 25.21
Se muestran las bandas generadas a partir de dos OA diferentes. La anchura en energía de la banda depende del espaciado atómico. Para el espaciado de equilibrio indicado por la barra roja, las dos bandas solapan y todos los valores de energía entre la parte de arriba y la de abajo del área rellena de amarillo están permitidos porque las dos bandas solapan. Esto no es cierto para espaciados atómicos más cortos y el sólido exhibe entonces un salto de banda en el espaciado indicado por la barra azul. En este caso las dos bandas estrechas indicadas por las áreas verdes no solapan.

los electrones $3p$, el Mg sería un aislante. Sin embargo, en este caso, las bandas $3s$ y $3p$ solapan y el resultado es que los estados no ocupados en las bandas que solapan, son solamente infinitesimalmente más altas en energía que el estado lleno más alto. Por esta razón, el Mg es un conductor.

Si hay un salto entre una banda completamente llena y la banda vacía de la energía más alta, el sólido es o bien un aislante o un semiconductor. La distinción entre un semiconductor y un aislante es la anchura del salto de energía. Si $E_{salto} >> kT$ a temperaturas por encima del punto de fusión del sólido, el material es un aislante. El diamante es un aislante a 300 K porque tiene un salto de banda grande. Sin embargo, si a temperaturas elevadas $E_{salto} \sim kT$, la distribución de Boltzmann [Ecuación (13.2)] predice que será fácil promover un elctrón desde la banda de valencia llena a la banda de conducción vacía. En este caso, el estado más alto lleno está infinitesimalmente más bajo en energía que el estado sin llenar más bajo, y el sólido es un conductor. El silicio y el germanio son semiconductores porque se comportan como un aislante a bajas temperaturas y como un coductor a temperaturas elevadas.

Banda de conducción | Vacía | Vacía
Banda dopante | Vacía | Llena
Banda de valencia | Llena | Llena

FIGURA 25.22
Modificación de la estructura de bandas del silicio generadas por la introducción de dopantes. La excitación que da lugar a conducción es desde la banda del dopante a la banda de valencia (tipo p), como se muestra a la izquierda, o la banda de conducción (tipo n), como se muestra a la derecha, en lugar de a través del salto de banda del Si. Las bandas ocupadas y desocupadas se indican por colores oscuros y claros, respectivamente. La energía aumenta verticalmente en la figura.

25.9 Haciendo conductores a los semiconductores a temperatura ambiente

En su estado puro, el silicio es conductor, en una apreciable extensión, sólo a temperaturas mayores que 900 K porque tiene un salto de banda de 1.1 eV. Los computadores y otros dispositivos que están basados todavía en la tecnología del silicio funcionan a temperatura ambiente. Para que esto ocurra, estos dispositivos deben transmitir corrientes eléctricas a 300 K. ¿Qué hace que el silicio sea conductor a temperaturas bajas? La clave para cambiar las propiedades del Si es la introducción de otros átomos que ocupan los sitios del Si en la estructura cristalina del mismo. La introducción de estos átomos extraños en la red cristalina del Si se llama **dopado**.

El silicio se dopa, normalmente, con átomos tales como el boro o el fósforo, que tienen un electrón de valencia menos o una más que el silicio, respectivamente. Típicamente, la concentración dopante es del orden de una parte por millón, con respecto a la concentración de Si. ¿Cómo hace esta concentración que el Si sea conductor a temperaturas bajas? El potencial de Coulomb asociado a los átomos de fósforo solapa con los potenciales de Coulomb de los átomos de Si vecinos, y los electrones de valencia del átomo de P quedan deslocalizados por el cristal y forman una banda separada, como se discutió en la Sección 16.4. Como el P tiene un electrón de valencia más que el Si, esta banda está sólo parcialmente llena. Como se indica en la Figura 25.22, esta

banda está localizada 0.04 eV por encima del fondo de la banda de conducción vacía. Estos átomos se pueden ionizar para poblar la banda de conducción vacía del Si. Lo importantees que es el salto de 0.04 eV en lugar del saltoo de banda del Si de 1.1 eV el debe ser comparable a kT para ionizar el dopante, produciendo electrones deslocalizados en la banda de conducción. Por tanto, el silicio dopado con fósforo es conductor a 300 K, donde $kT = 0.04$ eV. Debido a que los portadores de la carga dominante son negativos, se denotan como un semiconductor del tipo n.

Si se introduce el boro como dopante, el sitio del Si en el cristal tiene un electrón de valencia menos que los sitios vecinos. Esta carga positiva se denomina hueco y, también, está deslocalizada en la red porque se puede mover a través de la misma mediante efecto túnel de un electrón desde un Si adyacente. Esto es equivale a una carga positiva moviéndose a otro sitio. En este caso, la banda dopante está 0.045 eV por encima de la parte superior de la banda de valencia llena. Como en los semiconductores del tipo n, la energía de activación para inducir la conducción es mucho menor que el salto de la banda del Si. Como los portadores de carga dominante en este caso son positivos, se denominan semidoncutores tipo p. Las modificaciones de la **estructura de bandas** del Si introducidas por los dopantes se ilustran en la Figura 25.22

Vocabulario

determinante secular
diagrama de correlación de Walsh
dopado
energía de estabilización de resonancia
estructura de bandas
estructura de Lewis
hibridación
hibridación sp, sp^2 y sp^3
hueco de banda
modelo de enlace deslocalizados
modelo de enlace localizado
modelo de Hückel
modelo de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (VSEPR)
moléculas antiaromáticas
moléculas aromáticas
moléculas conjugadas
orbital híbrido
orbital molecular más alto ocupado (HOMO)
orbital molecular más bajo desocupado (LUMO)
orbitales frontera
par solitario
reglas de Hückel
teoría de orbitales moleculares
teoría semiempírica

Cuestiones sobre conceptos

C25.1 Sobre la base de lo que sabemos sobre la indistinguibilidad de los electrones y la diferencia entre las funciones de onda de los electrones enlazantes y de los pares solitarios, discuta la validez y utilidad de la estructura de Lewis para la molécula de flúor, :F̤̈—F̤̈: .

C25.2 El modelo de hibridación supone que los orbitales atómicos se recombinan para formar los orbitales dirigidos que tienen los ángulos de enlace apropiados para una molécula dada. ¿Qué aspectos del modelo se pueden comprobar experimentalmente y qué aspectos son conjeturas no susceptibles de verificación experimental?

C25.3 ¿Qué evidencia experimental se puede citar en apoyo de la hipótesis de que la electronegatividad de un átomo aumenta con el incremento del carácter s?

C25.4 Cuando se usa la suma de las energías de los OM ocupados para predecir el ángulo de enlace en moléculas H_2A, se supone que la energía total de la molécula es proporcional a la suma de las energías de los OM ocupados. Esta suposición se puede justificar. ¿Es de esperar que esta suma sea mayor o menor que la energía total? Justifique la respuesta.

C25.5 Cuando se explica la estructura molecular, el modelo OM utiliza el cambio de la energía OM con el ángulo de enlace. Explique por qué la disminución de la energía de los OM $1a_1$ y $2a_1$, cuando 2θ, compensa de sobra el aumento de la energía del OM $1b_2$ del agua.

C25.6 ¿Por qué los modelos localizados y deslocalizados son igual de válidos para describir el enlace de moléculas de capa cerrada? ¿Por qué no se pueden distinguir experimentalmente estos modelos?

C25.7 Se sabe que un polieno cíclico no es plano. ¿Están bien descritos los niveles de energía OM de esta molécula por el modelo de Hückel? Justifique la respuesta.

C25.8 ¿Cuál es la amplitud de las funciones de onda que describen la red π en las moléculas conjugadas mostradas en las Figuras 25.15 a 25.17 en el plano de la molécula?

C25.9 Explique por qué todas las posibles funciones de onda entre las totalmente enlazantes y las totalmente antienlazantes son posibles para las bandas mostradas en la Figura 25.21.

C25.10 ¿Por qué condición es difícil decir cuándo un material es un semiconductor o un aislante?

Problemas

P25.1 Use el método VSEPR para predecir las estructuras que siguen:

a. PF_3 b. CO_2 c. BrF_5 d. SO_3^{2-}

P25.2 Use el método VSEPR para predecir las estructuras siguientes:

a. PCl_5 b. SO_2 c. XeF_2 d. XeF_5

P25.3 Demostrar que los orbitales enlazantes híbridos del agua, dados por $\psi_a = 0.55\,\phi_{2p_z} + 0.71\,\phi_{2p_y} - 0.45\,\phi_{2s}$ y $\psi_b = 0.55\phi_{2p_z} - 0.71\,\phi_{2p_y} - 0.45\,\phi_{2s}$ son ortogonales.

P25.4 Calcule el carácter *s* y *p* de los orbitales híbridos $\psi_c = -0.45\phi_{2p_z} - 0.55\phi_{2s} + 0.71\phi_{2p_x}$ y $\psi_d = -0.45\phi_{2p_z} - 0.55\phi_{2s} - 0.71\phi_{2p_x}$ de los pares solitarios.

P25.5 Use la fórmula $\cos 2\theta = -\alpha^2$ y el método de la Sección 25.2 para deducir las fórmulas $\psi_a = 1/\sqrt{2}\,(-\phi_{2s} + \phi_{2p_z})$ y $\psi_b = 1/\sqrt{2}\,(-\phi_{2s} - \phi_{2p_z})$ para dos orbitales *sp* híbridos que forman 180°. Demuestre que estos orbitales son ortogonales.

P25.6 Demuestre que dos siguientes orbitales de la serie de cuatro orbitales equivalentes en la hibridación sp^3,

$$\psi_a = \frac{1}{2}(-\phi_{2s} + \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}) \quad \text{y}$$

$$\psi_b = \frac{1}{2}(-\phi_{2s} - \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z})$$

son ortogonales.

P25.7 Use la metodología descrita en la Sección 25.3 para construir orbitales enlazantes híbridos normalizados del oxígeno central en el O_3 que se obtienen de los orbitales atómicos 2*s* y 2*p*. El ángulo de enlace en el ozono es 116.8°.

P25.8 Use la metodología descrita en la Sección 25.3 para deducir el orbital del par solitario híbrido normalizado sobre el oxígeno central en el O_3 que se obtiene de los orbitales atómicos 2*s* y 2*p*. El ángulo de enlace en el ozono es 116.8°.

P25.9 Use el método decsrito en el Problema Ejemplo 25.3 para mostrar que los orbitales híbridos *sp* $\psi_a = 1/\sqrt{2}\,(-\phi_{2s} + \phi_{2p_z})$ y $\psi_b = 1/\sqrt{2}\,(-\phi_{2s} - \phi_{2p_z})$ están orientados formando un ángulo de 180°.

P25.10 Prediga si LiH_2^+ y NH_2^- son lineales o angulares, usando el diagrama de correlación de Walsh de la Figura 25.10. Explique las respuestas.

P25.11 Prediga cuál de las moléculas angulares, BH_2 o NH_2, tendrán mayor ángulo de enlace usando los diagramas de correlación de Walsh de la Figura 25.10. Explique la respuesta.

P25.12 Prediga si el estado fundamental o el primer estado excitado de CH_2 tendrán un ángulo de enlace mayor, usando el diagrama de correlación de Walsh mostrado en la Figura 25.11. Explique la respuesta.

P25.13 Demuestre que la propiedad determinantal

$$\begin{vmatrix} a & c \\ b & d \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a & \gamma a + c \\ b & \gamma b + d \end{vmatrix}$$

usada en la discusión de los orbitales localizados y deslocalizados de la Sección 25.6 es correcta.

P25.14 ¿Son los orbitales enlazantes localizados de la Ecuación (25.14) definido por

$$\sigma' = 2c_1\phi_{H1sA} + \left(c_2\phi_{Be2s} - \frac{c_1c_4}{c_3}\phi_{Be2pz}\right) \quad \text{y}$$

$$\sigma'' = 2c_1\phi_{H1sB} + \left(c_2\phi_{Be2s} + \frac{c_1c_4}{c_3}\phi_{Be2pz}\right)$$

ortogonales? Responda evaluando la integral $\int (\sigma')^* \sigma'' d\tau$.

P25.15 Use la construcción geométrica mostrada en el Problema ejemplo 25.10 para deducir los niveles de los OM electrónicos π del ciclobutadieno. ¿Cuál es la energía total π de la molécula? ¿Cuántos electrones desapareados tendrá la molécula?

P25.16 Use la construcción geométrica mostrada en el Problema Ejemplo 25.10 para deducir los niveles OM de los electrones π para el radical ciclopentadienilo. ¿Cuál es la energía total π de la molécula? ¿Cuántos electrones desapareados tendrá la molécula?

P25.17 Use la construcción geométrica mostrada en el Problema Ejemplo 25.10 para deducir los niveles de energía del catión cicloheptatrienilo. ¿Cuál es la energía total π de la molécula? ¿Cuántos electrones desapareados tendrá la molécula? ¿Es de esperar que estas especies, las especies neutras o el anión sean aromáticos? Justifique la respuesta.

P25.18 El catión alilo $CH_2 = CH - CH_2^+$ tiene una red π deslocalizada que se puede describir por el método de Hückel. Deduzca los niveles de energía OM de estas especies y sitúe los electrones en los niveles apropiados del estado fundamental. Usando los OM del butadieno como ejemplo, esquematice el aspecto que cabe esperar para los OM. Clasifique los OM como enlazantes, antienlazantes o no enlazantes.

P25.19 Determine los coeficientes OA del OM de energía más baja de Hückel π para el butadieno.

P25.20 Use la distribución de Boltzmann para responder a las partes (a) y (b):

a. Calcule la razón de los electrones en el fondo de la banda de conducción y los de la parte superior de la banda de valencia para el Si puro a 300 K. El salto de la banda del Si es 1.1 eV.

b. Calcule la razón de los electrones del fondo de la banda de conducción y las de la parte superior de la banda dopante para el Si *p*-dopado a 300 K. La parte superior de la banda dopante está situada a 0.04 eV por encima del fondo de la banda de conducción del Si.

Suponga para estos cálculos que la razón de las degeneraciones es la unidad. ¿Qué se puede concluir acerca de la conductividad a temperatura ambiente de estos dos materiales sobre la base de los cálculos?

CAPÍTULO 26

Espectroscopía electrónica

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

La absorción de la luz visible o ultravioleta puede dar lugar a transiciones entre el estado fundamental y los estados excitados de los átomos y las moléculas. Las transiciones vibracionales que ocurren junto a las transiciones electrónicas están gobernadas por los factores de Franck-Condon en lugar de las reglas de selección de dipolo $\Delta n = \pm 1$. El estado excitado se puede relajar al estado fundamental a través de la combinación de fluorescencia, conversión interna, cruce entre sistemas y fosforescencia. La fluorescencia es muy útil en Química Analítica y se pueden detectar cantidades tan pequeñas como 2×10^{-13} mol/l de especies fuertemente fluorescentes. La fotoemisión ultravioleta se puede usar para obtener información sobre las energías orbitales de las moléculas. ■

26.1 La energía de las transiciones electrónicas

En el Capítulo 19 se introdujo la espectroscopía y los conceptos básicos relevantes para las transiciones entre los niveles de energía de una molécula. Recordemos que el espaciado de la energía entre los niveles rotacionales es mucho menor que el espaciado entre los niveles vibracionales. Extendiendo esta comparación a los estados electrónicos, tenemos que $\Delta E_{electrónica} >> \Delta E_{vibracional} >> \Delta E_{rotacional}$. Mientras que las transiciones rotacional y vibracional son inducidas por la radiación de microondas e infrarroja, las transiciones electrónicas se inducen por la radiación visible y ultravioleta (UV). Al igual que el espectro de absorción en el infrarrojo muestra ambas transiciones rotacionales y vibracionales, un espectro de absorción en el rango ultravioleta y visible exhibe diferentes transiciones electrónicas y una transición electrónica tiene una estructura fina vibracional y rotacional.

Las excitaciones electrónicas son responsables del color a los objetos que observamos, ya que el ojo humano es sensible a la luz solamente en el rango limitado de longitudes de onda en las que ocurren algunas transiciones electrónicas. Se observa bien la luz reflejada o la transmitida, dependiendo de que un objeto sea transparente u opaco. La luz transmitida y reflejada complementan la luz absorbida. Por ejemplo, una hoja es verde porque la clorofila absorbe en las regiones azul (450-nm) y roja (650-nm) del espectro de la luz visible. Las excitaciones electrónicas se pueden detectar (con resolución limitada) sin la ayuda de un espectrómetro porque el ojo humano es un detector de la radiación muy sensible. A una longitud de onda de 500 nm, el ojo humano puede detectar una parte en 10^6 de la intensidad de la luz solar en un día brillante. Esto corresponde a un mínimo de 500 fotones por segundo incidiendo sobre un área de 1 mm^2.

Debido a que la espectroscopía electrónica de una molécula está directamente ligada a sus niveles de energía, que, a su vez, están determinados por su estructura y composición química, la

espectroscopía visible-UV constituye una herramienta cualitativa muy buena para identificar a las moléculas. Además, para una molécula dada, se puede usar la espectroscopía electrónica para determinar sus niveles de energía. Sin embargo, los fotones UV y visible que inician una excitación electrónica perturban a la molécula más que la excitación rotacional y vibracional. Por ejemplo, la longitud de enlace en los estados electrónicamente excitados del O_2 son como mucho un 30% mayor que en el estado fundamental. Mientras que el formaldehido en su estado fundamental es una molécula plana, en sus dos estados excitados más bajos es piramidal. Como se podría esperar de tales cambios de geometría, la reactividad química de las especies excitadas puede ser complemente diferente de la reactividad de la molécula en el estado fundamental.

26.2 Símbolos de los términos moleculares

Comenzamos nuestra discusión de las excitaciones electrónicas introduciendo los símbolos de los **términos moleculares**, que describen los estados electrónicos de las moléculas de la misma forma que los símbolos de los términos atómicos describen los estados electrónicos atómicos. Esta discusión está restringida a moléculas diatómicas. Una discusión cuantitativa de la espectroscopía electrónica requiere un conocimiento de los símbolos de los términos moleculares. Sin embargo, la espectroscopía electrónica se puede discutir a nivel cualitativo sin utilizar los símbolos de los términos moleculares. Podemos hacerlo asi saltando ir directamente a la Sección 26.4.

Las componentes de $\mathbf{L}$ y $\mathbf{S}$ (M_L y M_S) según el eje molecular que se elije como el eje z y S son los únicos números cuánticos buenos que pueden asociarse a los estados individuales de las moléculas diatómicas. Por tanto, los símbolos de los términos de estas moléculas se definen usando estas cantidades. Como en los átomos, solamente se necesita las subcapas sin completar para obtener los símbolos de los términos moleculares. Como se discutió en el Capítulo 24, en las moléculas diatómicas de la primera y segunda filas, los orbitales moleculares (MO) son bien del tipo σ o de tipo π. Al igual que para los átomos, los números cuánticos m_{li} y m_{si} se pueden sumar para generar M_L y M_S de la molécula, debido a que son escalares en lugar de vectores. El proceso de suma se describe mediante las ecuaciones

$$M_L = \sum_{i=1}^{n} m_{li} \quad \text{y} \quad M_S = \sum_{i=1}^{n} m_{si} \tag{26.1}$$

en las que m_{li} y m_{si} son las componentes z del momento angular orbital y de espín del electrón i-ésimo electrón en su orbital molecular. Los orbitales moleculares tienen o bien simetría σ, en la que el orbital permanece inalterado por la rotación alrededor del eje molecular, o bien simetría π, en la que el OM tiene un plano nodal que pasa a través del eje molecular. Para un orbital σ, $m_l = 0$ y para un orbital π, $m_l = \pm 1$. Nótese que el valor de $m_l = 0$ no se da para un OM π porque este valor corresponde a un OA $2p_z$, que tiene la forma de un OM σ. El valor de $m_{si} = \pm 1/2$ y M_S se calcula a partir de las componentes de los vectores momento angular de espín individual para moléculas, de la misma forma que para átomos (*véase* Capítulo 21). Los valores permitidos de los números cuánticos S y L se pueden calcular usando $-L \leq M_L \leq L$ y $-S \leq M_S \leq S$ para generar un símbolo de un término molecular de la forma $^{2S+1}\Lambda$, donde $\Lambda = |M_L|$. Para moléculas, se usan los siguientes términos para diferentes valores de Λ para evitar confusión con los términos atómicos:

Λ	0	1	2	3
Símbolo	Σ	Π	Δ	Φ

(26.2)

se añade un subíndice g o u al símbolo del término molecular como se ilustra en el Problema Ejemplo 26.1. Como las diatómicas heteronucleares no tienen centro de inversión, no tienen simetría g o u. Este formalismo quedará claro con unos cuantos ejemplos.

PROBLEMA EJEMPLO 26.1

¿Cuál es el símbolo del término molecular para la molécula de H_2 en su estado funmdamental? ¿Y en sus dos primeros estados excitados?

Solución

En el estado fundamental, la molécula de H_2 se describe por la configuración $(1\sigma_g)^2$. Para los dos electrones, $m_l = 0$. Por tanto, $\Lambda = 0$ y se trata de un término Σ. Debido al principio de Pauli, un electrón tiene $m_s = +1/2$ y el otro tiene $m_s = -1/2$. Por tanto, $M_S = 0$ de modo que $S = 0$. Falta determinar si el OM tiene simetría g o u. Cada término del OM antisimetrizado es de la froma $\sigma_g \times \sigma_g$. Recordamos que los productos de dos funciones pares o impares es par y el producto de una función impar y una par es impar. Por tanto, el producto de dos funciones g (o dos u) es una función g y el estado fundamental de la molécula de H_2 es ${}^1\Sigma_g$.

En el primer estado excitado, la configuración es $(1\sigma_g)(1\sigma_u)$, y como los electrones están en OM separados, esta configuración da lugar a dos estados, **singlete y triplete**. De nuevo, como $m_l = 0$ para los dos electrones, se trata de un término Σ. Debido a que los dos electrones están en diferentes OM, $m_s = \pm 1/2$ para cada electrón, dando para m_s los valores de -1, 0 (dos veces) y $+1$. Esto es consistente con $S = 1$ y $S = 0$. Debido a que el producto de una función u y una g es una función u, ambos estados singlete y triplete son funciones u. Por tanto, los dos primeros estados excitados se describen por los términos ${}^3\Sigma_u$ y ${}^1\Sigma_u$. Usando la primera regla de Hund, concluimos que el estado triplete es el más bajo en energía.

En una descripción más completa, se añade un subíndice adicional + o – sólo a los términos Σ, dependiendo de si la función de onda molecular antisimetrizada cambia de signo (–) o permanece inalterada (+) en una reflexión a través de cualquier plano que contenga el eje molecular. La asignación del + o – a los términos es un tópico avanzado que se discute en la Sección Suplemento 26.11. Para nuestros propósitos, son suficientes las siguientes reglas para considerar el estado fundamental de las moléculas diatómicas homonucleares de la segunda fila:

- Si todos los OM están llenos, se aplica +.
- Si todos los OM parcialmente llenos tienen simetría σ, se aplica +.
- Para los OM parcialmente llenos de simetría π (por ejemplo, B_2 y O_2), si aparecen términos Σ, el estado triplete es – y el estado singlete es +.

Estas reglas no se aplican a los estados excitados. Concluimos que el término correspondiente a la configuración del estado fundanental π^2 del O_2 se designa por ${}^3\Sigma_g^-$. Los otros términos que provienen de la configuración del estado fundamental se discuten en el Problema Ejemplo 26.2.

PROBLEMA EJEMPLO 26.2

Determine los posibles términos moleculares del O_2, que tiene la siguiente configuración:

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_g^*)^1(1\pi_g^*)^1$$

Solución

Sólo contribuyen los dos últimos electrones a los valores netos no nulos de M_L y M_S, debido a que las otras subcapas están llenas. Las diferentes posibilidades de combinar los momentos angulares orbital y de espín de estos dos electrones de forma consistente con el principio de Pauli están dadas en la siguiente tabla. Los valores de Λ se determinan como se discutió para los términos atómicos en el Capítulo 21. Como $L \geq M_L$, las dos primeras entradas de la tabla pertenecen a un término Δ. Como $M_S = 0$ para ambas entradas, es un término ${}^1\Delta$. De las cuatro entradas restantes, dos tienen $|M_S| = 1$, correspondiendo a un término triplete. Una de las otras dos entradas, con $M_S = 0$ deben pertenecer también a este término. Como $M_L = 0$ para las cuatro entradas, es un término ${}^3\Sigma$. La entrada restante corresponde a un término ${}^1\Sigma$.

m_{l1}	m_{l2}	$M_L = m_{l1} + m_{l2}$	m_{s1}	m_{s2}	$M_S = m_{s1} + m_{s2}$	Término
1	1	2	+1/2	−1/2	0	$^1\Delta$
−1	−1	−2	+1/2	−1/2	0	
1	−1	0	+1/2	+1/2	1	$^3\Sigma$
1	−1	0	−1/2	−1/2	−1	
1	−1	0	+1/2	−1/2	0	$^1\Sigma$, $^3\Sigma$
1	−1	0	−1/2	+1/2	0	

La siguiente tarea es la asignación de las etiquetas g o u a los términos moleculares. Cómo los dos electrones están en un OM de simetría g, la simetría global del término será g en todos los casos.

Los símbolos + y – se asignan en la Sección suplemento 26.11. Mostramos allí que el término singlete es $^1\Sigma_g^+$ y el término triplete es $^3\Sigma_g^-$. Por la primera regla de Hund, el término $^3\Sigma_g^-$ es el más bajo en energía y es el término del estado fundamental. Experimentalmente, los términos $^1\Delta_g$ y $^1\Sigma_g^+$ se encuentran situados a 0.98 y 1.62 eV por encima, respectivamente, del estado fundamental.

En términos de las flechas indicando las orientaciones del espín, las combinaciones permitidas de m_1 y m_s en la tabla, se pueden representar en una notación taquigráfica por

$$\begin{array}{cccccccccl}
(1\sigma_g)^2 & (1\sigma_u^*)^2 & (2\sigma_g)^2 & (2\sigma_u^*)^2 & (3\sigma_g)^2 & (1\pi_u)^2 & (1\pi_u)^2 & (1\pi_g^*)^1 & (1\pi_g^*)^1 & \\
(\uparrow\downarrow) & (\uparrow\downarrow) & (\uparrow\downarrow) & (\uparrow\downarrow) & (\uparrow\downarrow) & (\uparrow\downarrow) & (\uparrow\downarrow) & (\uparrow) & (\downarrow) & {}^1\Sigma_g^+, {}^1\Delta_g
\end{array}$$

$$\left\{\begin{array}{c}
(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_g^*)^1(1\pi_g^*)^1 \\
(\uparrow\downarrow)\ (\uparrow\downarrow)\ (\uparrow\downarrow)\ (\uparrow\downarrow)\ (\uparrow\downarrow)\ (\uparrow\downarrow)\ (\uparrow\downarrow)\ (\uparrow)\ (\uparrow) \\
\left[\begin{array}{c}
(\uparrow\downarrow)\ (\uparrow\downarrow)\ (\uparrow\downarrow)\ (\uparrow\downarrow)\ (\uparrow\downarrow)\ (\uparrow\downarrow)\ (\uparrow\downarrow)\ (\uparrow)\ (\downarrow) \\
+ \\
(\uparrow\downarrow)\ (\uparrow\downarrow)\ (\uparrow\downarrow)\ (\uparrow\downarrow)\ (\uparrow\downarrow)\ (\uparrow\downarrow)\ (\uparrow\downarrow)\ (\downarrow)\ (\uparrow)
\end{array}\right] \\
(\uparrow\downarrow)\ (\uparrow\downarrow)\ (\uparrow\downarrow)\ (\uparrow\downarrow)\ (\uparrow\downarrow)\ (\uparrow\downarrow)\ (\uparrow\downarrow)\ (\downarrow)\ (\downarrow)
\end{array}\right\} \quad {}^3\Sigma_g^-$$

Nótese que esta notación con flechas apuntando hacia arriba y hacia abajo para indicar los espines α y β es inadecuada, porque no es posible representar los diferentes valores de m_{l1} y m_{l2}.

Bsándonos en esta discusión, en la Tabla 26.1 se incluyen los términos del estado fundamental de las moléculas diatómicas homonucleares de la primera fila. El procedimiento para las diatómicas heteroncucleares es similar, pero difiere en que el número de los OM es diferente, y las simetrías g y u no se aplican.

26.3 Transiciones entre estados electrónicos de moléculas diatómicas

Las moléculas diatómicas tienen los espectros electrónicos más fácilmente interpretables, porque el espaciado entre los diferentes estados electrónico-vibracional-rotacional es suficientemente grande como para permitir que se resuelvan los estados individuales. Las curvas de energía potencial de los cinco estados ligados más bajos del O_2 se muestran en la Figura 26.1. Los niveles de energía vibracional se indican esquemáticamente en la figura, pero no se muestran los niveles rotacionales. Nótese que los cuatro estados más bajos se disocian para dar dos estados fundamentales ^3P de los átomos de

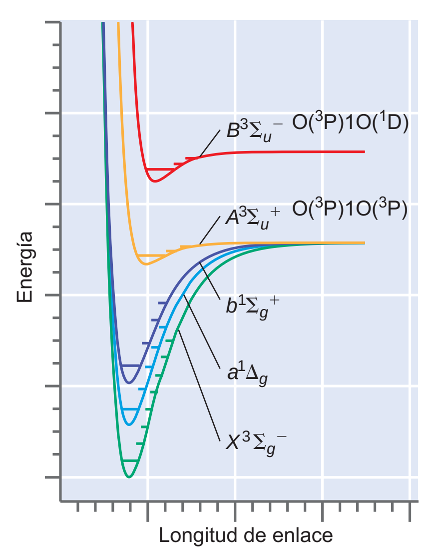


FIGURA 26.1
Curvas de energía potencial para el estado fundamental del O_2 y para los cuatro estados excitados más bajos. La designación espectroscópica de los estados se explica en el texto. Las líneas horizontales indican los niveles vibracionales de cada estado.

TABLA 26.1

Términos para el estado fundamental de diatómicas de la segunda fila

Molécula	Configuración electrónica	Término del Estado fundamental
H_2^+	$(1\sigma_g)^1$	$^2\Sigma_g^+$
H_2	$(1\sigma_g)^2$	$^1\Sigma_g^+$
He_2^+	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^1$	$^2\Sigma_u^+$
Li_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2$	$^1\Sigma_g^+$
B_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^1(1\pi_u)^1$	$^3\Sigma_g^-$
C_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2$	$^1\Sigma_g^+$
N_2^+	$(1\sigma_g)^2\,(1\sigma_u^*)^2\,(2\sigma_g)^2\,(2\sigma_u^*)^2\,(1\pi_u)^2\,(1\pi_u)^2\,(3\sigma_g)^1$	$^2\Sigma_g^+$
N_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(3\sigma_g)^2$	$^1\Sigma_g^+$
O_2^+	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_g^*)^1$	$^2\Pi_g$
O_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_g^*)^1(1\pi_g^*)^1$	$^3\Sigma_g^-$
F_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_g^*)^2(1\pi_g^*)^2$	$^1\Sigma_g^+$

oxígeno, mientras que el estado de energía más alto se disocia para dar un átomo de oxígeno ^{3}P y uno ^{1}D. La letra X delante de $^3\Sigma_g^-$ indica que el símbolo del término se refiere al estado fundamental. Los estados electrónicos de energía más alta se designan por $A, B, C, \ldots$, si tienen la misma multiplicidad, $2S+1$, que el estado fundamental y $a, b, c, \ldots$, si tienen diferente multiplicidad.

La longitud de enlace de las moléculas en estados excitados es, generalmente, mayor y la energía de enlace menor que la del estado fundamental. Esto se debe a que los estados excitados, generalmente, tienen un mayor carácter antienlazante que los estados fundamentales, y la disminución del orden de enlace da lugar a una energía de enlace más pequeña, una longitud de enlace mayor y una frecuencia vibracional más baja para las especies en estados excitados. Trataremos el hecho de que las longitudes de enlace de los dos primeros estados excitados son similares a la del estado fundamental en las cuestiones al final del capítulo.

Aunque un símbolo como $^3\Sigma_g^-$ describe completamente el estado cuántico de una molécula de O_2 en el estado fundamental, también es conveniente asociar una **configuración molecular** al estado. La utilización de una configuración facilita la visualización de una transición en términos de la promoción de un electrón desde un nivel ocupado a uno desocupado. ¿A qué configuraciones correponden los estados excitados mostrados en la Figura 26.1? Los estados $X\,^3\Sigma_g^-$, $a\,^1\Delta_g$ y $b\,^1\Sigma_g^+$ pertenecen a la configuración del estado fundamental $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_g^*)^1(1\pi_g^*)^1$, pero están asociados a valores diferentes de M_L y M_S como se muestra en el Problema ejemplo 26.2. Los estados $A\,^3\Sigma_u^+$ y $B\,^3\Sigma_u^-$ están asociados con la configuración $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^1(1\pi_u)^2(1\pi_g^*)^1(1\pi_g^*)^2$. Téngase en cuenta que pese a que un término molecular se puede asociar a una configuración, en general, se generan varios términos moleculares a partir de la misma configuración.

La espectroscopía lleva consigo transiciones entre estados moleculares. ¿Qué reglas de selección gobiernan las transiciones entre estados electrónicos diferentes? Las reglas de selección para las transiciones electrónicas moleculares están la bastante bien definidas para las moléculas diatómicas de bajo peso molecular en las que el acoplamiento espín – órbita no es importante. Así ocurre si el número atómico de los átomos, Z, es menor que en torno a 40. Para estas moléculas, las reglas de selección son

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1 \;\text{ y }\; \Delta S = 0 \tag{26.3}$$

Recordemos que Λ es la componente del momento angular orbital total $\mathbf{L}$ según el eje molecular. El valor $\Delta\Lambda = 0$ se aplica a la transición $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$ y $\Delta\Lambda = \pm 1$ se aplica a las transiciones $\Sigma \leftrightarrow \Pi$. Otras reglas de selección están asociadas a las paridades +/– y g/u. Para diatómicas homonucleares, las transiciones $u \leftrightarrow g$ están permitidas, pero las transiciones $u \leftrightarrow u$ y $g \leftrightarrow g$ están prohibidas. Las transiciones $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$ y $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$ están permitidas, pero las transiciones $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$ están prohibidas. Todas estas reglas de selección se pueden deducir calculando el elemento de dipolo de transición, definido en la Sección 19.5.

Con estas reglas de selección en mente, consideramos las posibles transiciones entre los estados mostrados en la Figura 26.1 para el O_2. Las transiciones $X\,^3\Sigma_g^- \rightarrow a\,^1\Delta_g$ y $X\,^3\Sigma_g^- \rightarrow b\,^1\Sigma_g^+$ están prohibidas debido a la regla de selección $\Delta S = 0$ y debido a que las transiciones $g \leftrightarrow g$ están prohibidas. La transición $X\,^3\Sigma_g^- \rightarrow A\,^3\Sigma_u^+$ está prohibida porque las transiciones $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$ están prohibidas. Por tanto, la transición permitida más baja que se origina en el estado fundamental es $X\,^3\Sigma_g^- \rightarrow B\,^3\Sigma_u^-$. La absorción desde el estado fundamental a varios niveles vibracionales del estado excitado $B\,^3\Sigma_u^-$ tiene lugar en una banda entre las longitudes de onda de 175 y 200 nm. Una consecuencia interesante de estas reglas de selección es que si las transiciones desde el estado fundamental a los dos primeros estados excitados estuvieran permitidas, el O_2 absorbería en la parte visible del espectro, y la atmósfera de la Tierra no sería transparente.

Si la molécula toma suficiente energía, puede ocurrir la disociación de la forma

$$O_2 + h\nu \rightarrow 2\,O\cdot \tag{26.4}$$

La máxima longitud de onda consistente con esta reacción es 242 nm. Esta reacción es un ejemplo de una reacción de **fotodisociación**. Esta reacción particular es de gran importancia en la estratosfera, debido a que es la única vía significativa para formar el oxígeno atómico necesario para la producción de ozono mediante la reacción

$$O\cdot + O_2 + M \rightarrow O_3 + M^* \tag{26.5}$$

donde M designa una especie espectadora en fase gaseosa que se lleva la energía liberada en la reacción de formación de O_3. Como el O_3 absorbe fuertemente la radiación ultravioleta en el rango de 220 a 350 nm, juega un papel vital en el filtrado de la radiación UV a partir de la luz del sol incidente en el planeta.

26.4 La estructura fina vibracional de las transiciones electrónicas en moléculas diatómicas

Cada uno de los estados enlazantes moleculares que se muestran en la Figura 26.1 tiene niveles de energía vibracionales y rotacionales bien definidos. Como se discutió en el Capítulo 19, pueden ocurrir los cambios en el estado vibracional junto con un cambio en el estado rotacional. Similarmente, los números cuánticos vibracional y rotacional pueden cambiar durante la excitación electrónica. A continuación discutimos la excitación vibracional y la desexcitación asociada a las transiciones electrónicas, pero no discutimos las transiciones rotacionales asociadas. Veremos que la regla de selección $\Delta n = \pm 1$ para las transiciones vibracionales en un estado electrónico dado no son válidas para las transiciones entre los estados electrónicos.

¿Qué determina Δn en una transición vibracional entre estados electrónicos? Esta pregunta se puede responder analizando con más detalle la **aproximación de Born-Oppenheimer**, que se introdujo en el Capítulo 23. Esta aproximación se puede expresar matemáticamente manteniendo que la función de onda total de la molécula se puede factorizar en dos partes, para una posición fija de todos los núcleos. Una parte depende sólo de la posición de los núcleos, dadas por $\mathbf{R}_1, ..., \mathbf{R}_m$, y la segunda parte depende sólo de la posición de los electrones, dadas por $\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_n$:

$$\psi(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, ..., \mathbf{R}_m) = \psi^{electrónica}(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1^{fija}, ..., \mathbf{R}_m^{fija}) \times \phi^{vibracional}(\mathbf{R}_1, ..., \mathbf{R}_m) \tag{26.6}$$

Como se discutió en la Sección 19.5, la línea espectral correspondiente a una transición electrónica (inicial $\rightarrow$ final) tiene una intensidad meedible sólo si el valor del momento dipolar de transición es diferente de cero:

$$\mu^{fi} = \int \psi_f^*(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, ..., \mathbf{R}_m)\,\hat{\mu}\,\psi_i(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, ..., \mathbf{R}_m)\,d\tau \neq 0 \tag{26.7}$$

En esta ecuación,el operador momento dipolar está dado por

$$\hat{\mu} = -e\sum_{i=1}^{n} \mathbf{r}_i \tag{26.8}$$

donde la suma se extiende a las posiciones de los electrones. Los superíndices y subíndices f e i indican los estados inicial y final de la transición.

Debido a que la función de onda total se puede escribir como un producto de las partes electrónica y vibracional, la Ecuación (26.7) queda como sigue

$$\begin{aligned} \mu^{fi} &= S\int \psi_f^*(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1^{fija}, ..., \mathbf{R}_m^{fija})\, \hat{\mu}\, \psi_i(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1^{fija}, ..., \mathbf{R}_m^{fija})\, d\tau \\ &= \int (\phi_f^{vibracional}(\mathbf{R}_1, ..., \mathbf{R}_m))^* \phi_i^{vibracional}(\mathbf{R}_1, ..., \mathbf{R}_m) d\tau \\ &\times \int (\psi_f^{electrónica}(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1^{fija}, ..., \mathbf{R}_m^{fija}))^*\, \hat{\mu}\, \psi_i^{electrónica}(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1^{fija}, ..., \mathbf{R}_m^{fija})\, d\tau \end{aligned} \tag{26.9}$$

Nótese que la primera de las dos integrales del producto de la Ecuación (26.9) representa el solapamiento entre las funciones de onda vibracionales en los estados fundamental y excitado. El módulo del cuadrado de esta integral, para una transición dada, se conoce como factor de Franck-Condon y es una medida de la intesidad esperada de una transición electrónica. El **factor de Franck-Condon** reemplaza la regla de selección $\Delta n = \pm 1$ obtenida para las transiciones de vibración pura deducidas en la Sección 19.4 como criterio para la intensidad de una transición:

$$S^2 = \left| \int (\phi_f^{vibracional})^* \phi_i^{vibracional} d\tau \right|^2 \tag{26.10}$$

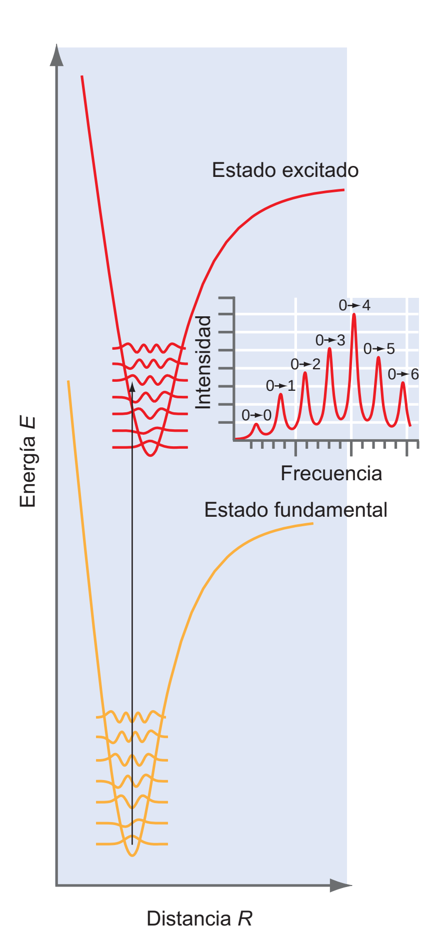


FIGURA 26.2
Se muestra la relación entre energía y longitud de enlace para dos estados electrónicos. Sólo se muestran los niveles de energía vibracionales y las correspondientes funciones de onda. La línea vertical muestra la transición más probable predicha por el principio de Franck-Condon. El gráfico insertado muestra las intensidades relativas de las diferentes líneas vibracionales en un espectro de absorción para las curvas de energía potencial mostradas.

El **principio de Franck-Condon** esteblece que las transiciones entre los estados electrónicos corresponden a líneas verticales en un diagrama energía frente a la distancia internuclear. La base de este principio es que las transiciones electrónicas ocurren en una escala de tiempo que es muy corto comparado con el periodo vibracional de una molécula. Por tanto, las posiciones atómicas están fijas durante una transición. Como muestra la Ecuación (26.10), la probabilidad de una transición vibrónica está gobernada por el solapamiento entre las funciones de onda final e inicial para valores fijos de las distancias internucleares. Es necesario considerar todos los niveles vibracionales del estado fundamental para una transición electrónica? Como se discutió en el Capítulo 19, casi todas las moléculas en el estado fundamental tienen el número cuántico vibracional $n = 0$, para el que la amplitud máxima de la función de onda se encuentra en la longitud de enlace de equilibrio. Como se muestra en la Figura 26.2, las transiciones verticales ocurren predominantemente a partir del estado fundamental a varios estados vibracionales del estado electrónico superior.

¿Cómo determina el principio de Franck-Condon los valores n en el estado excitado que dan las líneas espectrales más intensas? Las transiciones espectrales más intensas tienen lugar a los estados vibracionales del estado electrónico superior que tienen el solapamiento mayor con el estado vibracional fundamental en el estado electrónico más bajo. Como muestra la Figura 18.4, las funciones de onda vibracionales tienen su máxima amplitud cerca de valor de R para que el nivel de energía coincide con la curva de potencial, porque este corresponde al punts de retorno clásico. En el ejemplo mostrado en la Figura 26.2, el solapamiento $\left|\int (\phi_f^{vibracional})^* \phi_i^{vibracional} d\tau\right|$ es mayor entre el estado vibracional $n = 0$ del estado electrónico fundamental y el estado vibracional $n = 4$ del estado electrónico excitado. Pese a que esta transición tiene el máximo solapamiento y genera la línea espectral más intensa, otros estados próximos en energía al estado más probable darán lugar a líneas espectrales que tengan una intensidad baja. Sus intensidades son bajas debido a que las funciones de onda vibracionales de los estados fundamental y excitados tienen solapamientos más pequeño.

El hecho de que se observen un número de transiciones vibracionales en una transición electrónica es muy útil para obtener información detallada sobre ambas superficies de energía potencial, la fundamental y la del estado electrónico para el que ocurre la transición. Por ejemplo, en el espectro electrónico del O_2 y N_2 se observan transiciones vibracionales, pese a que ninguna de estas moléculas absorbe energía en el infrarrojo. Debido a que, frecuentemente, se observan múltiples picos vibracionales en los espectros electrónicos, la fuerza de enlace de la

molécula en los estados excitados se puede determinar ajustando las frecuencias de las transiciones observadas a un potencial como el potencial de Morse, discutido en la Sección 19.3. Debido a que el estado excitado también puede corresponder a un producto de fotodisociación, se puede usar la espectroscopía electrónica para determinar la constante de fuerza vibracional y la energía de enlace de especies altamente reactivas, tales como el radical CN.

En el ejemplo mostrado en la Figura 26.2, la molécula exhibirá un espectro discreto de energía en la región visible o UV del espectro. Sin embargo, bajo ciertas condiciones, el espectro de absorción electrónico de una molécula diatómica es continuo. Se observa un espectro continuo si la energía del fotón es suficientemente alta como para que la excitación ocurra a una región no enlazante de un estado excitado. Esto se ilustra en la Figura 26.3. En este caso, se observa un espectro de energía discreto para energía de fotones baja y un **espectro continuo** para frecuencias de luz incidente $\nu > E/h$, donde E corresponde a la energía de la transición al estado enlazante más alto del potencial del estado excitado. Se observa un espectro de energía puramente continuo para todas las energías si el estado excitado es un estado no enlazante, tales como los correspondientes al primer estado excitado del H_2^+.

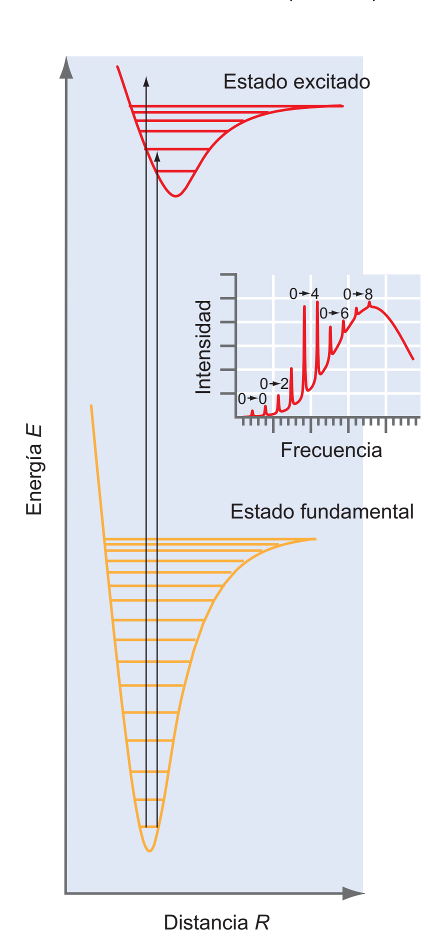


FIGURA 26.3
Para energía de los fotones suficientemente alta, se observa un espectro de energía continuo en la absorción desde el estado vibracional fundamental del estado electrónico fundamental al estado electrónico excitado. Se observa un espectro de energía discreto para la frecuencia de la luz incidente $\nu < E/h$. Para frecuencias elevadas se observa un espectro continuo.

La discusión precedente resume brevemente los aspectos más importantes de la espectroscopía electrónica de moléculas diatómicas. En general, los niveles de energía vibracional de estas moléculas están suficientemente separados como para que se puedan resolver las transiciones individuales. A continuación consideramos las moléculas poliatómicas, para las que este no es el caso usual.

26.5 Absorción de luz UV-Visible en moléculas poliatómicas

En una transición electrónica en moléculas poliatómicas son posibles muchas transiciones rotacionales y vibracionales. Las moléculas grandes tienen grandes momentos de inercia, y como muestra la Ecuación (19.15), esto da lugar a niveles de energía rotacionales muy próximos. Una molécula grande puede tener ~1000 niveles rotacionales en un intervalo de 1 cm^{-1}. Por esta razón, las líneas espectrales individuales se solapan de forma que se observan, frecuentemente, bandas anchas en la espectroscopía de absorción UV-visible. Esto se indica esquemáticamente en la Figura 26.4. Una transición electrónica en un átomo da lugar a una línea fina. Una transición electrónica en una molécula diatómica tiene una estructura resultante de las transiciones vibracionales y rotacionales que pueden, a menudo, resolverse en los picos individuales. Sin embargo, las numerosísimas transiciones rotacionales y vibracionales posibles en una molécula poliatómica, generalmente solapan, dando lugar a una banda ancha, casi sin estructura. Este solapamiento hace difícil extraer información sobre los estado inicial y final involucrados en una transición electrónica de una molécula poliatómica. Además, no hay buenos números cuánticos del momento angular pra molécula triatómicas y mayores. Por tanto, la principal regla de selección que se aplica es $\Delta S = 0$, junto con las reglas de selección basadas en la simetría de los estados inicial y final.

El número de transiciones observadas se puede reducir dramáticamente para obteniendo el espectro a bajas temperaturas. Los espectros a baja temperatura de moléculas individuales se pueden obtener bien incrustando la molécula de interés en una matriz sólida de un gas noble a temperaturas criogénicas, o bien expandiendo en el vacío He gaseoso conteniendo las moléculas de interés en concentración diluída, a través de una boquilla. El He gas, así como las moléculas de interés, se enfrían a temperaturas muy bajas al expandirse. En la Figura 26.5 se muestra un ejemplo de la eliminación de la congestión espectral mediante la expansión del gas. La temperatura de 9 K se alcanza simplemente expandiendo la mezcla de gas a 300 K al vacío, usando un aparato de haces moleculares.

El concepto de cromóforo es particularmente útil para discutir la espectroscopía electrónica de moléculas poliatómicas. Como se discutió en el Capítulo 19, las frecuencias vibracionales características se asocian a dos átomos vecinos en moléculas grandes. Similarmente, la absorción de luz UV y visible en moléculas grandes se puede comprender visualizando la molécula como un sistema de átomos acoplados, tales como –C=C– o –O–H, que se llaman **cromóforos**. Un cromóforo es una entidad química embebida en una molécula que absorbe radiación en diferentes moléculas a casi la misma

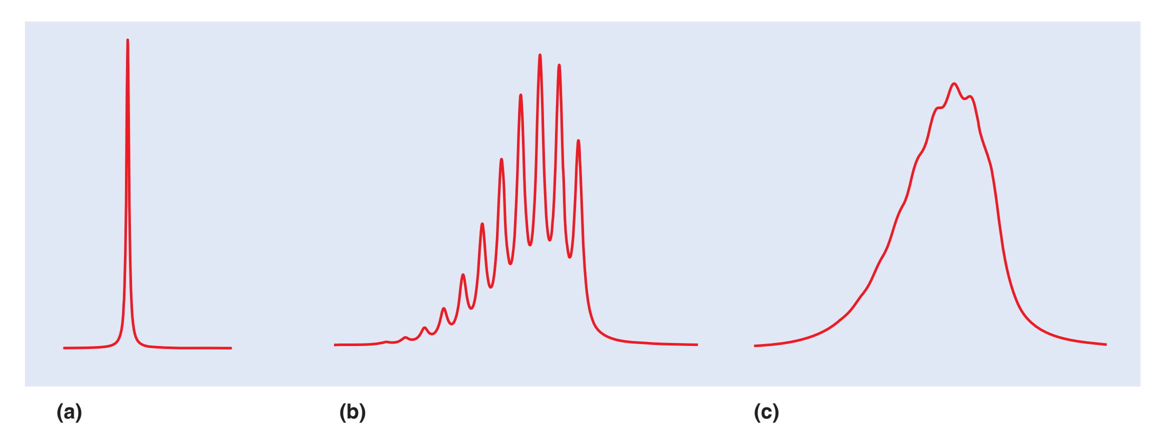


FIGURA 26.4
Se muestra esquemáticamente la intensidad de la absorción en una pequeña parte del rango UV-visible del espectro electromagnético, para (a) un átomo, (b) una molécula diatómica, y (c) una molécula poliatómica.

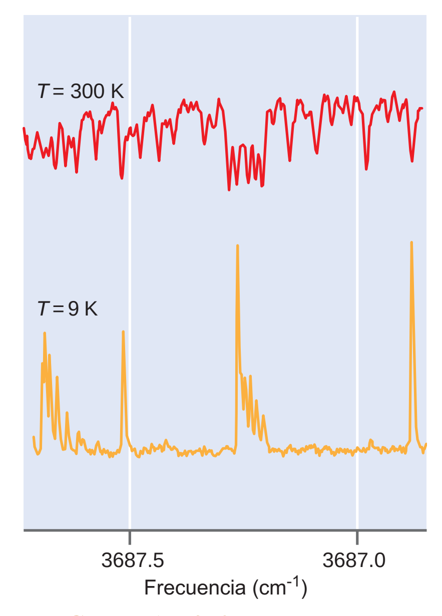


FIGURA 26.5
Una pequeña porción del espectro de absorción electrónica del metanol a 300 y 9 K usando la expansión de una mezcla diluida de metanol en He a través de una boquilla en el vacio. A 300 K, la molécula absorbe casi en cualquier intervalo de frecuencia. A 9 K, están poblados muy pocos estados rotacionales y vibracionales y se observan los rasgos espectrales individuales correspondientes a la estructura fina rotacional. [Reproducido con permiso de Elsevier Science de OH Stretching Fundamental of Methanol. P. Carrick, R. F. Curl, M. Dawes, E. Koester, K. K. Murray, M. Petri y M. L. Richnow, *Journal of Molecular Structure* 223, 171–184 Fig 4 (1990) de Elsevier Science Ltd.]

longitud de onda. Son cromóforos comunes en espectroscopía electrónica los grupos C=C, C=O, C=N o C=S. Cada cromóforo tiene una o varias frecuencias de absorción características en el UV; y el espectro de absorción UV de la molécula, en primera approximación, puede entenderse como la suma del espectro de absorción de sus cromóforos. Las longitudes de onda y la fuerza de absorción asociada con cromóforos específicos se discuten en la Sección 26.6.

Como se discutió en el Capítulo 25, la estructura electrónica de las moléculas se puede visualizar en un marco localizado o en uno deslocalizado. Para analizar las transiciones implicadas en espectroscopía electrónica conviene trabajar en un modelo de enlace localizado. Sin embargo, los electrones de los radicales y los de enlaces π deslocalizados de enlaces conjugados y aromáticos es tienen que describirse en un modelo enlazante deslocalizado en lugar de en uno localizado.

¿Qué transiciones son más probables de observar en espectroscopía electrónica? La excitación fundamental es la promoción de un electrón desde su HOMO a un OM del estado excitado. Consideremos la configuración del estado electrónico fundamental del formaldehido, H_2CO, y las correspondientes a sus estados electrónicos excitados más bajos. En un modelo de enlaces localizados, los electrones 2*s* y 2*p* se combinan para formar los orbitales híbridos sp^2 del átomo de carbono como se muestran en la Figura 26.6.

Escribimos la configuración del estado fundamental en la notación orbital localizada $(1s_O)^2(1s_C)^2(2s_O)^2(\sigma_{CH})^2(\sigma'_{CH})^2(\sigma_{CO})^2(\pi_{CO})^2(n_O)^2(\pi^*_{CO})^0$ para resaltar que los electrones 1*s* y 2*s* del oxígeno y los electrones 1*s* del carbono permanecen localizados en los átomos y no están implicados en el enlace. Hay también un par solitario de electrones en un OM antienlazante, designado por n_O, localizado en el átomo de oxígeno. Los orbitales enlazantes están primariamente localizados en los átomos adyacentes C–H o C–O como se indica en la configuración. Los enlaces C–H y uno de los enlaces C–O son enlaces σ, y el enlace C–O restante es un enlace π.

¿Qué cambios en la ocupación de los niveles de energía OM se pueden asociar con las transiciones electrónicas observadas en el formaldehido? Para responder a esta pregunta, es útil generalizar los resultados obtenidos para la formación de los OM en moléculas diatómicas al cromóforo CO del formaldehido. En una descripción simplificada de esta molécula, esperamos que el orbital σ_{CO} formado primariamente a partir del orbital $2p_z$ del O y uno de los orbitales híbridos sp^2 del C tenga la energía más baja, y que la combinación antienlazante de los mismos orbitales tenga la energía más alta. El orbital π formado a partir de los niveles 2*p* de cada átomo tiene la siguiente energía más baja, y la combinación antienlazante π^* tiene la siguiente energía más alta. El par de electrones solitarios que ocupan el orbital 2*p* del O tiene una energía intermedia entre los niveles π y π^*. En la Figura 26.7 se muestra un diagrama de energía orbital molecular aproximado que es suficiente para discutir las transiciones que sufre el formaldehido en la región UV-visible.

A partir del diagrama de energía OM, concluimos que el orbital noenlazante del O obtenido del OA 2*p* es el HOMO, y el orbital vacío π^* es el LUMO. El estado exci-

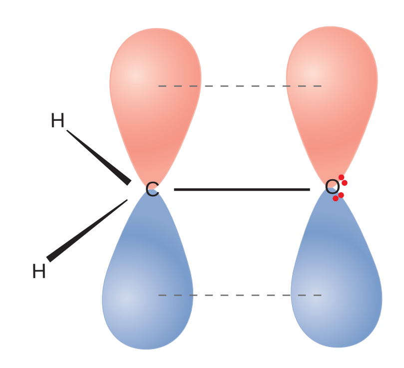


FIGURA 26.6
La descripción de enlace valencia del formaldehido. Las líneas sólidas indican los enlaces σ y las líneas de trazos indican un enlace π. Se muestran también los pares solitarios no equivalentes del oxígeno.

tado más bajo se obtiene promocionando un electrón desde el orbital n_O al π^*_{CO} y se denomina una **transición** $n \rightarrow \pi^*$. El estado resultante está asociado a la configuración $(1s_O)^2(1s_c)^2(2s_O)^2(\sigma_{CH})^2(\sigma'_{CH})^2(\sigma_{CO})^2(\pi_{CO})^2(n_O)^1(\pi^*_{CO})^1$. El siguiente estado excitado se obtiene promocionando un electrón desde el OM π_{CO} al π^*_{CO} y se denomina **transición** $\pi \rightarrow \pi^*$. El estado resultante está asociado con la configuración $(1s_O)^2(1s_C)^2(2s_O)^2(\sigma_{CH})^2(\sigma'_{CH})^2(\sigma_{CO})^2(\pi_{CO})^1(n_O)^2(\pi^*_{CO})^1$.

Sin embargo, como ocurrió con los átomos, estas configuraciones no describen completamente los estados cuánticos, debido a que la alineación de espín en los orbitales llenos no se especifica en la configuración. Como cada una de las configuraciones excitadas relacionadas tiene dos orbitales semillenos, aparecen los dos estados singlete y triplete para cada configuración. La energía relativa de estos estados se indica en la Figura 26.8. Como en las moléculas diatómicas, para las mismas configuraciones, los estados tripletes se sitúan por debajo en energía de los estados singletes. La diferencia de energía entre los estados singlete y triplete es específica de cada molécula, pero típicamente se sitúa entre 2 y 10 eV.

La diferencia de energía entre los estados inicial y final determina la frecuencia de la línea espectral. Pese a que las grandes variaciones pueden ocurrir entre moléculas diferentes, para un tipo de transición dada, generalmente, aumenta la energía en la secuencia $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ y $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ requieren enlaces múltiples y ocurren en alquenos, alquinos y compuestos aromáticos. Las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ requieren tanto en pares de electrones no enlazantes como enlaces múltiples y ocurre en moléculas que contenien carbonilos, tiocarbonilos, nitro, azo y grupos imino y halocarbonos insaturados. Las transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$ se ven en muchas moléculas, particularmente en alcanos, en los que ninguna de las demás transiciones son posibles.

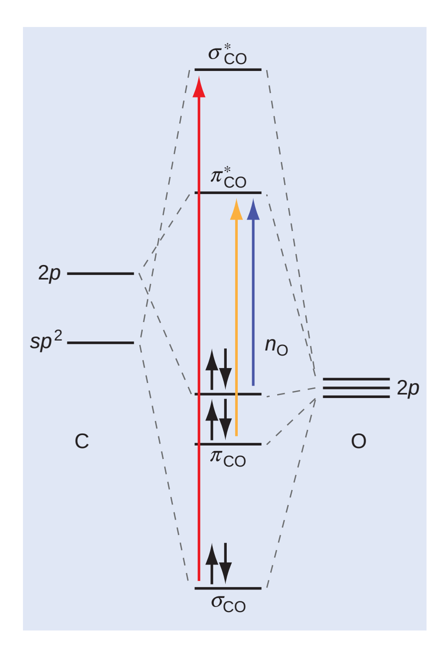


FIGURA 26.7
Se muestra un diagrama de energía OM simplificado para la interacción enlazante C–O del formaldehido. Se muestran las transiciones permitidas más importantes entre estos niveles. Se muestra sólo uno de los orbitales sp^2 del carbono, porque los otros dos orbitales híbridos forman enlaces σ_{CH}.

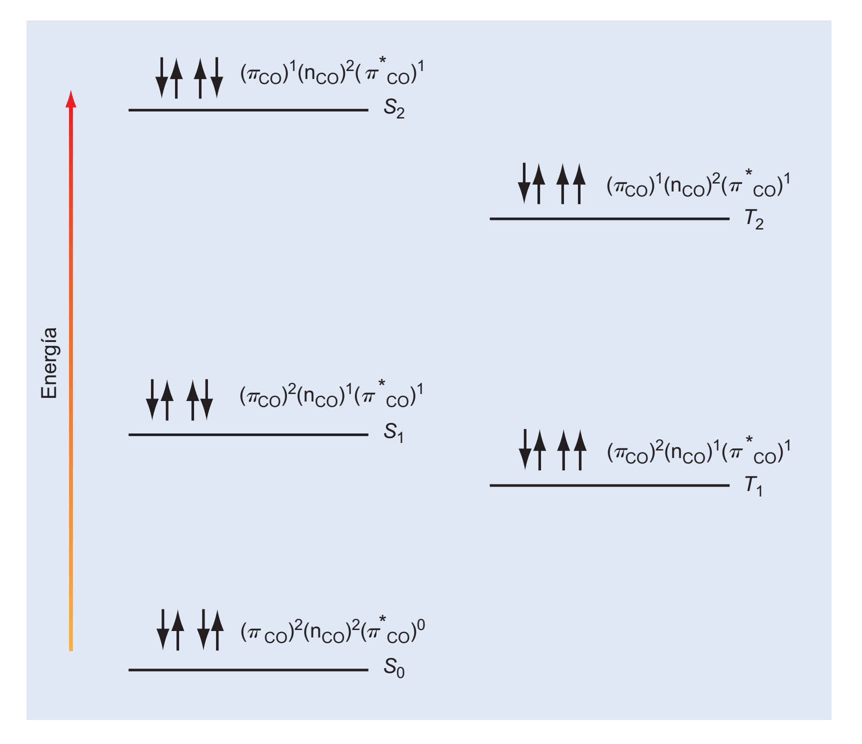


FIGURA 26.8
El estado fundamental del formaldehido es un singlete y se designa como S_0. Sucesivamente los estados singlete y triplete de energía más alta se designan por S_1, S_2, T_1 y T_2. Se muestran, también, las configuraciones electrónicas y la alineación de espines desapareados de los átomos implicados en las transiciones más importantes. Las separaciones en energía entre los estados singlete y triplete se han exagerado en esta figura.

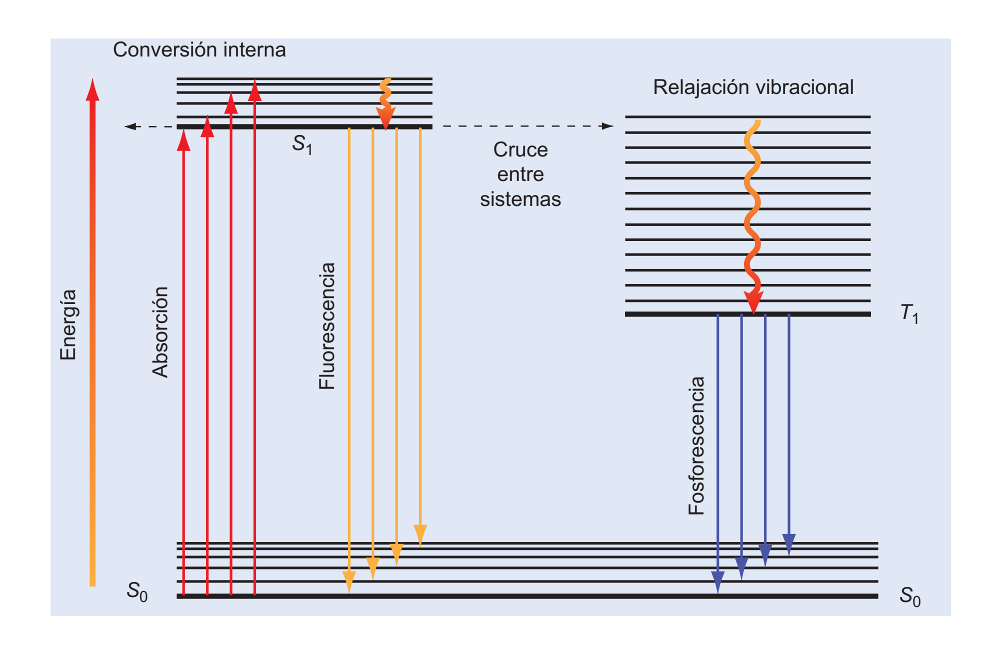


FIGURA 26.9
Se indican las transiciones posibles entre los estados electrónicos fundamental y excitados. El espaciado entre los niveles vibracionales está exagerado en este diagrama. Se han omitido los niveles rotacionales por razones de claridad.

26.6 Transiciones entre el estado fundamental y los estados excitados

Vamos a generalizar la discusión anterior del formaldehido, a una molécula arbitraria. ¿Qué transiciones pueden tener lugar entre los estados fundamental y excitados? Consideremos los niveles de energía para dichas moléculas mostradas esquemáticamente en la Figura 26.9. El estado fundamental es, en general, un estado singlete y los estados excitados pueden ser bien estados singletes o tripletes. Incluimos sólo un estado excitado singlete y uno triplete, además del estado fundamental y consideremos las transiciones posibles entre estos estados. La restricción se justifica porque una excitación inicial a estados situados más altos, rápidamente decaerá al estado más bajo de la misma multiplicidad a través del proceso llamado conversión interna, que se comentará más tarde. El diagrama también incluye los niveles vibracionales asociados a cada uno de los niveles electrónicos. Los niveles rotacionales se omiten para simplificar el diagrama. La regla fundamental que gobierna las transiciones es que toda transición debe conservar la energía y el momento angular. Para las transiciones en una molécula, esta condición se puede satisfacer transfiriendo energía entre estados electrónicos, vibracionales y rotacionales. Alternativamente, la energía se puede conservar transfiriendo energía entre una molécula y su entorno.

En la Figura 26.9 se indican tres tipos de transiciones. Las **transiciones radiativas**, en las que un fotón se absorbe o emite, se indican por líneas verticales sólidas. Las **transiciones no radiativas**, en las que la energía se transfiere entre diferentes grados de libertad de una molécula o del entorno, se indican por líneas verticales onduladas. Las líneas de trazos indican las transiciones no radiativas entre los estados singletes y entre estados singletes y tripletes, que están prohibidas por la regla de selección de dipolo. El camino por el que decae una molécula de un estado excitado al estado fundamental depende de las velocidades de varios procesos competitivos. En las dos secciones siguientes, se discuten estos procesos por separado.

26.7 Transiciones singlete–singlete: absorción y fluorescencia

Como hemos comentado en la Sección 26.5, una banda de absorción es un espectro electrónico se puede asociar a un cromóforo específico. Mientras que en la espectroscopía atómica la regla de selección $\Delta S = 0$ se cumple estrictamente, en espectroscopía molecu-

lar encontramos que las líneas espectrales para las transiciones correspondientes a $\Delta S = 0$ son mucho más fuertes que aquellas para las que esta condición no se satisface. Conviene cuantificar lo que significa absorción fuerte y débil. Si I_0 es la intensidad de la luz incidente a la frecuencia de interés e I_t es la intensidad de la luz transmitida, la dependencia de I_t/I_0 con la concentración c y la longitud del camino l viene dada por la **ley de Beer**:

$$\log\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = -\varepsilon l c \qquad (26.11)$$

El **coeficiente de extinción molar** E es una medida de la fuerza de la transición. Es independiente de la longitud del camino y de la concentración y es característico del cromóforo. El **coeficiente de absorción integral**, $A = \int \varepsilon(\nu)\, d\nu$, donde la integración para las líneas espectrales incluye las transiciones vibracionales y rotacionales asociadas, es una medida de la probabilidad de que un fotón incidente se absorba en una transición electrónica específica. Los términos A y ε dependen de la frecuencia y el valor de ε medido en el máximo de la línea espectral, $\varepsilon_{máx}$, se ha tabulado para la mayor parte de los cromóforos. En la Tabla 26.2 se dan algunos valores característicos para las transiciones permitidas por el espín.

Nótese en la Tabla 26.2, la gran intensificación de $\varepsilon_{máx}$ que tiene lugar para los enlaces conjugados. Por regla general, $\varepsilon_{máx}$ se sitúa entre 10 y 5×10^4 dm^3 mol^{-1} cm^{-1} para las transiciones permitidas por el espín ($\Delta S = 0$), y entre 1×10^{-4} y 1 dm^3 mol^{-1} cm^{-1} para las transiciones singlete triplete ($\Delta S = 1$). Por tanto, la atenuación de la luz al pasar a través de la muestra, resultante de las transiciones singlete–triplete será más pequeña en un factor de $\sim 10^4$ a 10^7 que la atenuación procedente de las transiciones singlete–singlete. Esto pone de manifiesto que en un experimento de absorción, las transiciones para las que $\Delta S = 1$ no están totalmente prohibidas si el acoplamiento espín–órbita no es despreciable, pero son típicamente demasiado débiles para tener importancia. Sin embargo, como se discute en la Sección 26.8, las transiciones singlete–triplete son importantes cuando se discute la fosforescencia.

La molécula en el estado excitado puede volver al estado fundamental a través de transiciones radiativas y no radiativas ique llevan consigo colisiones con otras moléculas. ¿Qué determina cuál de estos dos caminos se sigue? Una molécula aislada en el estado excitado (por ejemplo, en el espacio interestelar) no puede intercambiar energía con otras moléculas mediante colisiones y, por tanto, tendrán lugar transiciones no radiativas (distintas de la transferencia isoenergética de energía electrónica - vibracional). Sin embargo, las moléculas en el estado excitado en un cristal, en disolución o en un gas, sufren frecuentes colisiones con otras moléculas en las que pierden

TABLA 26.2

Parámetros característicos de los cromóforos comunes

Cromóforo	Transición	$\lambda_{máx}$ (nm)	$\varepsilon_{máx}$ (dm^3 mol^{-1} cm^{-1})
N = O	$n \to \pi^*$	660	200
N = N	$n \to \pi^*$	350	100
C = O	$n \to \pi^*$	280	20
NO_2	$n \to \pi^*$	270	20
C_6H_6 (benceno)	$\pi \to \pi^*$	260	200
C = N	$n \to \pi^*$	240	150
C = C–C = O	$\pi \to \pi^*$	220	2×10^5
C = C–C = C	$\pi \to \pi^*$	220	2×10^5
S = O	$n \to \pi^*$	210	1.5×10^3
C = C	$\pi \to \pi^*$	180	1×10^3
C–C	$\sigma \to \sigma^*$	<170	1×10^3
C–H	$\sigma \to \sigma^*$	<170	1×10^3

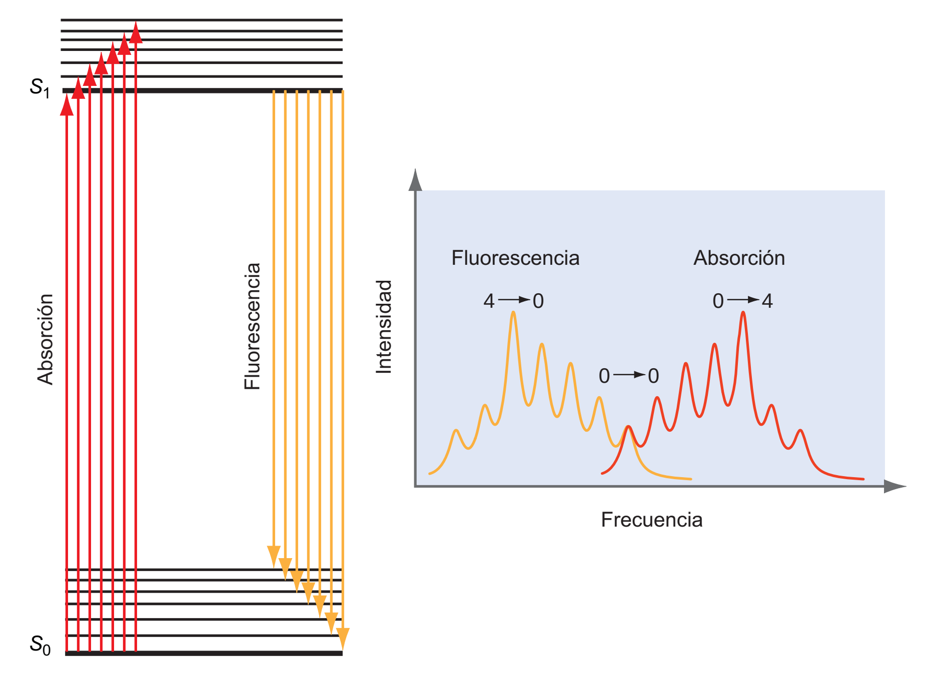


FIGURA 26.10
Ilustración de las bandas de absorción y fluorescencia esperadas si la conversión interna es rápida, relativa a la fluorescencia. Las intensidades relativas de las transiciones individuales en las bandas de absorción y fluorescencia están determinadas por el principio de Franck-Condon.

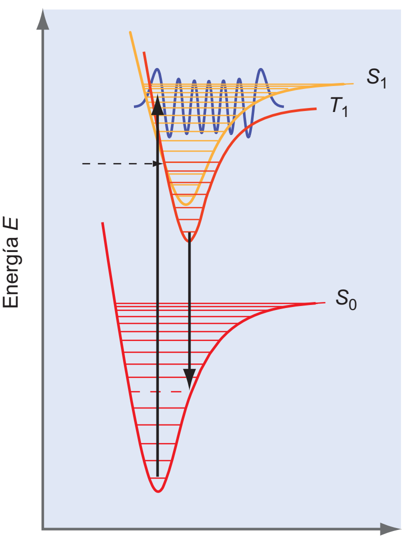


FIGURA 26.11
Se ilustran los procesos que dan lugar a fosforescencia en una molécula diatómica. La absorción desde S_0 da lugar a la población de los estados excitados de S_1. La molécula tiene una probabilidad finita de efectuar una transición a un estado vibracional excitado de T_1 si tiene la misma geometría en ambos estados y si hay niveles vibracionales de la misma energía en ambos estados. La flecha de trazos indica la coincidencia de los niveles de energía vibracional de T_1 y S_1. Sólo se muestran los niveles vibracionales más bajos de T_1 por claridad . La excitación inicial a S_1 ocurre a un estado de vibración de máximo solapamiento con el estado fundamentel de S_0 indicado por la función vibracional azul.

energía y vuelven al estado vibracional más bajo de S_1. Este proceso ocurre en generalmucho más rápidamente que la transición radiativa directa desde el estado excitado vibracionalmente en S_1 a un estado vibracional en S_0. Un ejemplo de una transición no radiativa inducida por colisiones, es la **conversión interna**, que es el paso isoenergético desde un estado vibracional elevado del estado excitado a un estado vibracional del nivel electrónico fundamental de la misma multiplicidad, indicada en la Figura 26.9. Una vez que la molécula ha alcanzado el estado vibracional más bajo de S_1, pueden ocurrir dos cosas. La molécula puede sufrir una transición raditativa a un estado vibracional del S_0 en un proceso denominado **fluorescencia**, o puede sufrir una transición no radiativa a un estado vibracional excitado de T_1 en un proceso denominado **cruce entre sistemas**, que está prohibido en la aproximación de Born-Oppenheimer y, por tanto, ocurre a velocidad muy baja, en comparación con los otros procesos descritos en la Figura 26.9.

Debido a que la relajación vibracional al estado vibracional fundamental de S_1 es generalmente rápida en comparación con la fluorescencia a S_0, la molécula en el estado excitado vibracionalmente se relajará al estado vibracional fundamental de S_1 antes de sufrir fluorescencia. Como resultado de la relajación, el espectro de fluorescencia se desplaza a bajas energías, con respecto al espectro de absorción, como se muestra en la Figura 26.10. Cuando se compara el espectro de abosrción y la fluorescencia, a menudo se ve que para potenciales que son simétricos en torno al mínimo (por ejemplo, un potencial armónico), la banda de líneas correspondientes a la absorción y fluorescencia son imágenes especulares una de otra. Esta relación se muestra en la Figura 26.10.

26.8 Cruce entre sistemas y fosforescencia

Aunque el cruce entre sistemas entre los estados electrónicos singlete y triplete está prohibido en la aproximación de Born-Oppenheimer, para muchas moléculas la probabilidad de que esto ocurra es alta. Esta probabilidad se ve reforzada por dos factores: una geometría molecular muy parecida en los estados excitados singlete y triplete, y un fuerte acoplamiento espín–órbita, que permite que ocurra el cambio de espín asociado a la transición singlete–triplete. Los procesos implicados en la fosforescencia se ilustran, de forma simplificada, en la Figura 26.11 para una molécula diatómica.

Imaginemos que se excita una molécula de S_0 a S_1. Esta es una transición permitida de dipolo, de forma que hay una elevada probabilidad de que ocurra. Mediante colisión con otras moléculas, la molécula del estado excitado pierde energía vibracional y decae al estado vibracional más bajo de S_1. Como se muestra en la Figura 26.11, las curvas de energía potencial se pueden cruzar, de forma tal que un estado vibracional excitado de S_1, intermedio en energía entre el estado al que ocurre la excitación original y el estado vibracional más bajo de S_1 tiene aproximadamente la misma energía que un estado vibracional excitado de T_1. En este caso, la molécula tiene la misma geometría y energía en ambos estados, singlete y triplete. En la Figura 26.11, esto ocurre en $n = 4$ del estado S_1. Si el acoplamiento espín–órbita es suficientemente fuerte para iniciar el cambio del espín, la molécula puede cruzar al estado triplete sin que cambie su geometría o energía. A través de la relajación vibracional, rápidamente se relajará al estado vibracional más bajo de T_1. En este punto, no podrá efectuar una transición para volver a S_1 porque el estado vibracional fundamental de T_1 es más bajo que cualquier estado de S_1.

Sin embargo, desde el estado vibracional fundamental de T_1, la molécula puede decaer radiativamente al estado fundamental mediante el proceso de transición de dipolo prohibido, denominado **fosforescencia**. ¿Es alta la probabilidad de que esto ocurra? Como discutimos anteriormente, el tiempo de vida del estado vibracional fundamental de T_1 puede ser muy grande comparado con un periodo vibracional. Por tanto, los procesos no radiativos implicados en las colisiones entre las moléculas o con las paredes del recipiente de reacción, pueden competir de modo efectivo con la fosforescencia. Debido a que es una transición prohibida y debido a la competencia con los procesos no radiativos, la probabilidad de que ocurra una transición fosforescente de $T_1 \rightarrow S_0$ es, generalmente, mucho menor que la de fluorescencia. Habitualmente, se sitúa en el rango de 10^{-2} a 10^{-5}. La distinción entre transiciones permitidas y prohibidas es experimentalmente accesible a través del tiempo de vida media del estado excitado. La fluorescencia es una transición permitida y el tiempo de vida media del estado excitado es corto, típicamente menor que 10^{-7} s. En contraste, la fosforescencia es una transición prohibida y, por tanto, el tiempo de vida media del estado excitado es grande, típicamente mayor que 10^{-3} s.

La fluoresencia se puede inducir usando radiación de banda ancha o luz láser altamente monocromática. La espectroscopía de fluorescencia es muy útil para detectar muy pequeñas concentraciones de una especie química si la longitud de onda de la emsión cae en la zona UV-visible del espectro electromagnético donde hay poco ruido de fondo a temperatura ambiente. Como se muestra en la Figura 26.10, la relajación a niveles vibracionales más bajos del estado electrónico excitado, tiene la consecuencia de que la señal de fluorescencia ocurre a una longitud de onda mayor que la luz usada para crear el estado excitado. Por tanto, la contribución de la radiación incidente al fondo, a la longitud de onda usada para detectar la fluorescencia, es muy pequeña.

26.9 Espectroscopía de fluorescencia y Química Analítica

Vamos a describir ahora una poderosa aplicación de la espectroscopía de fluorescencia, a saber, la secuenciación del genoma humano. El objetivo del proyecto del genoma humano es determinar la secuencia de las cuatro bases, A, C, T y G del ADN que codifica toda la información genética necesaria para propagar la especie humana. La técnica de secuenciación basada en la espectroscopía de fluorescencia inducida por láser que se ha usado con éxito en este esfuerzo se puede dividir en tres partes.

En la primera parte, se corta un trozo del ADN en porciones de longitud pequeña, de 1000 a 2000 pares de bases, usando tijeras mecánicas. Cada una de esas porciones se replica para crear muchas copias, y esas porciones replicadas se ponen en una disolución con una mezcla de las cuatro bases A, C, T y G. Se activa una reacción que hace crecer la longitud de las hebras mediante la replicación. Una pequeña fracción de cada una de las bases A, C, T y G de la disolución que se ha incorporado a las porciones de ADN, se ha modificado de dos maneras. La base modificada termina el proceso de replicación. Esta contiene también el colorante elegido para que haya una fuerte fluorescencia a una longitud de onda conocida. Los segmentos iniciales continúan creciendo si incorporan bases sin modificar y no crecen más si incorporan una de las bases modificadas. Como resultado de estos procesos competitivos implicados en la incorporación de bases

modificadas y sin modificar, se ha creado un gran número de réplicas parciales del ADN entero, cada una de las cuales termina en la base que tiene incorporada un marcador fluorescente. El conjunto de estas réplicas parciales contiene todas las posibles longitudes del segmento de ADN original, que termina en la base particular elegida. Si se pueden medir las longitudes de estos segmentos, entonces se pueden determinar las posiciones de la base particular en el segmento del ADN.

Las longitudes de las réplicas parciales se miden usando electroforesis capilar acoplada a la detección, usando espectroscopía de fluorescencia inducida por láser. En este método, una disolución que conteniene las réplicas parciales se pasa a través de un capilar de vidrio lleno de un gel. Un campo eléctrico aplicado al capilar hace que las réplicas parciales de ADN se carguen negativamente al bajar por la columna con una velocidad que depende inversamente de su longitud. Debido a las diferentes velocidades de migración, tiene lugar una separación en longitud, conforme las réplicas parciales pasan a través del capilar. Al final del capilar, las réplicas parciales salen del capilar a una disolución tampón que pasa delante del capilar, formando un estuche. El patrón de flujo de la disolución reguladora se controla cuidadosamente para conseguir enfocar la corriente emergente que contiene las réplicas parciales con un diámetro algo más pequeño que el diámetro interno del capilar. En la Figura 26.12 se muestra un diagrama esquemático del estuche de la cubeta de flujo del aparato de electroforesis. Se usa una matriz de capilares en lugar de uno sólo para conseguir la ventaja del multiple de realizar varios experimentos en paralelo.

La parte final del procedimiento de secuenciación es medir el tiempo que tarda cada una de las réplicas parciales en transitar a través del capilar, lo que determina su longitud e identifica la base con la que termina. La última tarea se completa por medio de la espectroscopía inducida por láser. Un haz estrecho de luz láser visible pasa a través de todos los capilares en serie. Como las disoluciones son muy diluidas, la atenuación del haz láser en cada capilar sucesivo es muy pequeña. La luz de fluorescencia emitida por cada uno de los capilares se dirige a los fotodiodos sensibles a la luz, mediante un objetivo de un microscopio y lentes de enfoque individuales. Una rueda de filtros rotante entre el objetivo del microscopio y las lentes de enfoque permite discriminar entre los cuatro diferentes colorantes fluorescentes con los que se han marcado las bases. La sensibilidad del sistema que se muestra en la Figura 26.12 es de 130 ± 30 moléculas en el volumen iluminado por el láser. Esto corresponde a una concentración de ¡2×10^{-13} mol/l! Esta sensibilidad extremadamente alta es consecuencia del acoplamiento de la sensibilidad de la técnica de fluorescencia con una célula de muestra diseñada con un volu-

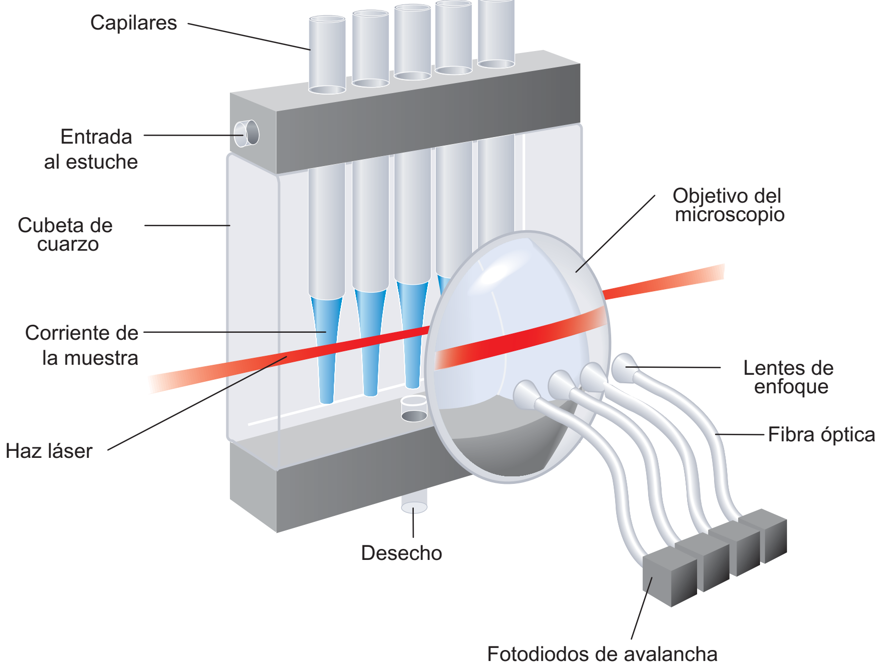


FIGURA 26.12
Diagrama esquemático de la aplicación de la espectroscopía de fluorescencia en la secuenciación del genoma humano.[Según J. Zhang et al., *Nucleic Acids Research* 27 (1999), 36e.]

men de muestreo muy pequeño. Al hacer coincidir el diámetro del haz láser con el tamaño de la muestra y reducir el tamaño de la cubeta, tiene lugar una reducción significativa del ruido de fondo. Las versiones comerciales de este método que utilizaban 96 capilares trabajando en paralelo jugaron un papel fundamental en la primera fase de secuenciación del genoma humano.

26.10 Espectroscopía fotoelectrónica ultravioleta

La espectroscopía, en general y la espectroscopía electrónica en particular, da información de la diferencia de energía entre los estados inicial y final más que de los niveles de energía implicados en la transición. Sin embargo, la energía de ambos orbitales moleculares, ocupados y sin ocupar, es de particular interés para los químicos. No se puede obtener información a este nivel de detalle, directamente del espectro de absorción UV, debido a que sólo se mide la diferencia de energía entre los niveles. Sin embargo usando un modelo, se puede extraer información sobre los orbitales implicados en la transición, a partir del espectro obtenido experimentalmente. Por ejemplo, el modelo CLOA-OM descrito en el Capítulo 24 se puede usar para calcular los niveles de energía de los orbitales de una molécula. Con estos resultados, se puede hacer una asociación entre las diferencias de los niveles de energía calculados a partir de los picos observados y los niveles de energía obtenidos del modelo.

De todas las formas posibles de espectroscopía electrónica, la **espectroscopía fotoelectrónica UV** es la que se aproxima más al objetivo de identificar directamente los niveles de energía orbital a partir de los cuales se origina la transición electrónica. ¿Cuál es el principio de esta espectroscopía? Como en el efecto fotoeléctrico discutido en el Capítulo 12, un fotón incidente de energía suficientemente alta arranca un electrón de uno de los orbitales de valencia llenos de la molécula, creando un ión positivo, como se muestra en la Figura 26.13, usando el O_2 como ejemplo. La energía cinética del electrón deyectado está relacionada con la energía total requerida para formar el ión positivo via **fotoionización**, por

$$E_{cinética} = h\nu - \left[E_f + \left(n_f + \frac{1}{2}\right)h\nu_{vibración}\right] \qquad (26.12)$$

donde E_f es la energía del catión, que se forma al quitar un electrón, en su estado fundamental. La Ecuación (26.12) tiene en cuenta la excitación vibración del catión, que, por la conservación de la energía da lugar a una energía cinética baja del electrón fotodeyectado. Debido a que, en general, bien el estado inicial o el final es un radical, se debe usar el modelo de OM deslocalizado, para describir la espectroscopía fotoelectrónica UV.

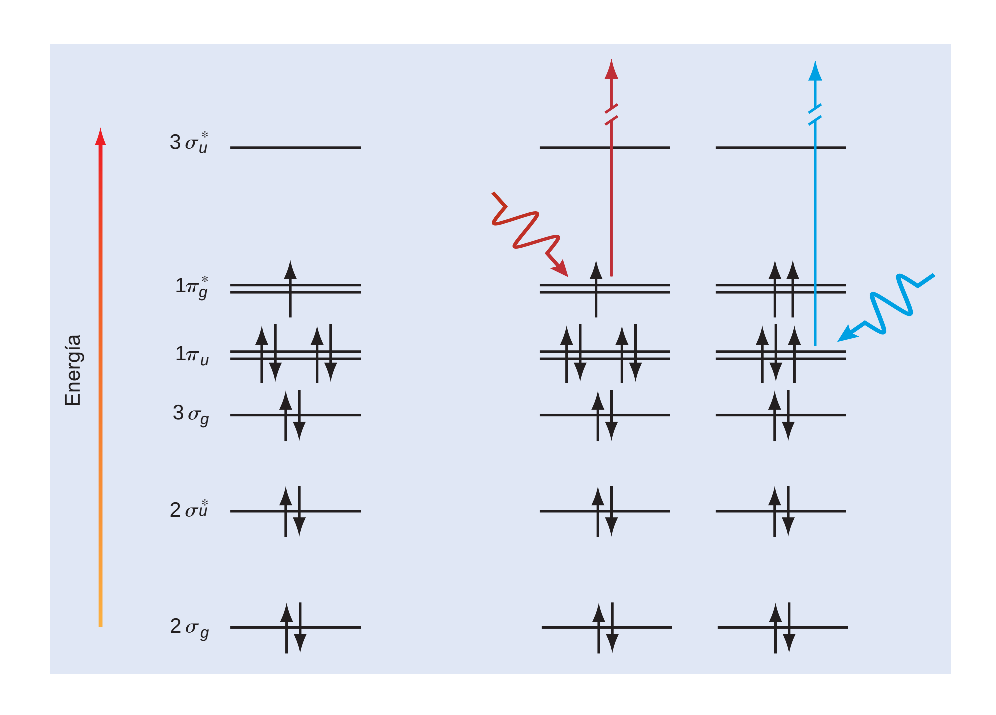


FIGURA 26.13 Se muestra el diagrama de orbitales moleculares del O_2 a la izquierda. Un fotón UV incidente puede deyectar un electrón desde uno de los OM ocupados, generando un ión O_2^+ y un electrón no ligado cuya energía cinética se puede medir. Los electrones deyectados desde diferentes OM diferirán en su energía cinética.

Bajo las suposiciones que se discutirán a continuación, se pueden usar los valores medidos de $E_{cinética}$ para obtener la energía del orbital, $\varepsilon_{orbital}$, del que proceden los electrones. La energía del catión, E_f, que se puede determinar directamente a partir del espectro fotoelectrónico es igual a $\varepsilon_{orbital}$ si son válidas las siguientes suposiciones:

- Las posiciones nucleares no se alteran en la transición (aproximación de Born-Oppenheimer).
- Los orbitales del átomo y del ión son los mismos (**aproximación del orbital congelado**). Esto supone que la distribución electrónica no se altera en el ión, incluso aunque el ión tiene un electrón menos.
- La energía de correlación electrónica de la molécula y del ión es la misma.

La asociación de E_f con $\varepsilon_{orbital}$ para la molécula neutra, en estas condiciones, se conoce como **teorema de Koopmans**. Comparando los espectros obtenidos para un gran número de moléculas con cálculos numéricos de alto nivel, se encuentra, a menudo, que las energías orbitales medidas y calculadas difieren en, aproximadamente, 1 a 3 eV. La diferencia proviene de los dos últimos supuestos que no se cumplen por completo.

Esta discusión sugiere que un espectro fotoelectrónico consiste en una serie de picos, cada uno de los cuales se puede asociar con un orbital molecular particular de la molécula. La Figura 26.14 muestra un espectro fotoelectrónico obtenido para moléculas de agua en fase gas para una energía del fotón $h\nu = 21.8$ eV, correspondiendo a un pico de emisión UV fuerte de una lámpara de descarga de helio. Cada uno de los tres grupos de picos se pueden asociar con un orbital molecular particular del H_2O y los picos aproximadamente igualmente espaciados de un grupo corresponden a excitaciones vibracionales del catión formado en el proceso de fotoionización.

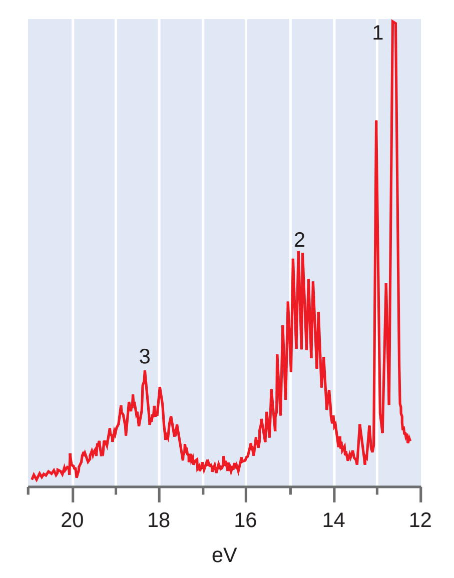
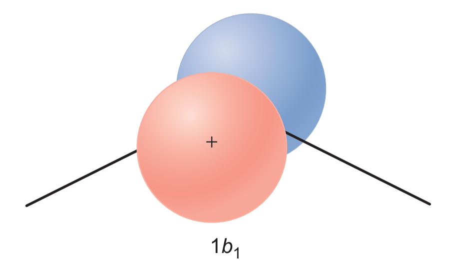


FIGURA 26.14
Espectro fotoelectrónico UV del H_2O en fase gas. Se ven tres grupos de picos. La estructura de cada grupo proviene de la excitación vibracional del catión formado en el proceso de fotoionización . [De C. R. Brundle y D. W. Turner, *Proc. Phys. Soc.* A307 (1968), 27.]

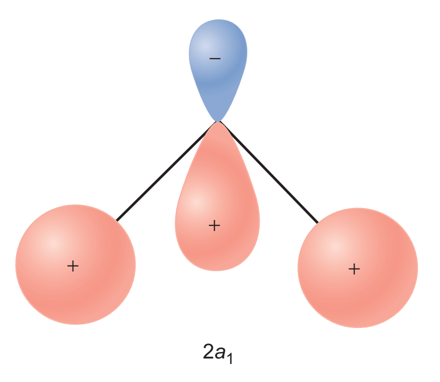
El análisis de este espectro ofrece una buena oportunidad para comparar y contrastar los modelos localizados y deslocalizados del enlace químico en las moléculas. Resulta que no es válida la asignación de los picos de un espectro fotoelectrónico molecular a orbitales localizados individuales. Esto se debe a que la función de onda molecular debe exhibir la simetría de la molécula. Este importante punto se discute con algún detalle en el Capítulo 28. Usando el espectro fotoelectrónico del H_2O como ejemplo, mostramos que la asignación correcta de los picos del espectro fotoelectrónico corresponde a combinaciones lineales deslocalizadas de los orbitales localizados, en lugar de orbitales localizados individuales.

En un modelo de enlace localizado, el agua tiene dos pares solitarios y dos orbitales enlazantes O–H. Debido a que los orbitales de los pares solitarios y los enlazantes son idénticos, excepto en su orientación, se podría esperar la observación en el espectro fotoeléctrico de un grupo de picos asociados con el par solitario y de un grupo de picos asociados con el orbital enlazante. De hecho, se observan cuatro en lugar de dos grupos si la energía del fotón es significativamente más alta que la usada para obtener los datos mostrados en la Figura 26.14. En el modelo de enlace localizado, esta discrepancia se puede explicar en términos del acoplamiento entre los pares solitarios y entre los orbitales enlazates. El acoplamiento da lugar a **combinaciones simétricas** y **antisimétricas**, como se observó en la espectroscopía vibracional de la Sección 19.5. En el modelo del orbital molecular, el resultado se puede explicar resolviendo las ecuaciones de Hartree-Fock, que generan cuatro OM distintos. Denominamos a estos OM simétricos (S) o antisimétricos (A) y carácter de par solitario (n) (o no enlazante) o carácter sigma (σ).

Volvemos, ahora, al espectro fotoelectrónico de la Figura 26.14. El grupo de picos por debajo de 13eV se puede atribuir a ε_{nA}. La función de onda OM correspondiente es el orbital $1b_1$ de la Figura 25.8,

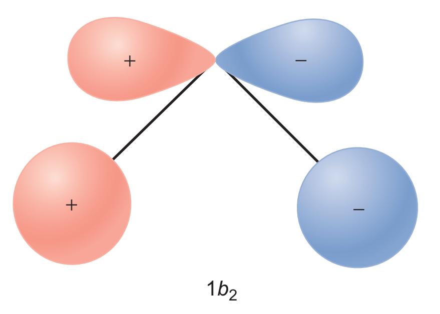


que puede asociarse con una combinación antisimétrica de los pares solitarios. El grupo de picos entre 14 y 16 eV se puede atribuir a ε_{nS}. La función de onda correspondiente es el orbital $2a_1$,



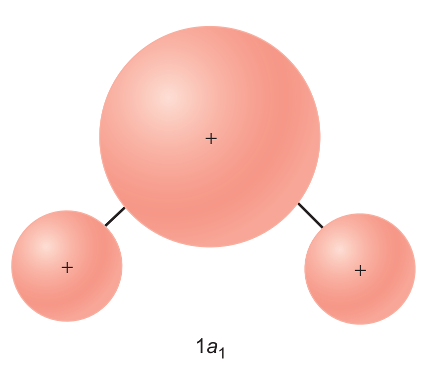
$2a_1$

que puede asociarse con la combinación simétrica de los pares solitarios. El grupo entre 17 y 20 eV se pueden atribuir a $\varepsilon_{\sigma A}$. La correspondiente función de onda es el orbital $1b_2$,



$1b_2$

que puede asociarse con la combinación antisimétrica de los orbitales enlazantes. El grupo atribuido a $\varepsilon_{\sigma S}$ se sitúa a energías de ionización más alta de las accesibles en el experimento y, por tanto, no se observa. La función de onda correspondiente es el orbital $1a_1$,



$1a_1$

que puede asociarse con la combinación simétrica de los orbitales enlazantes. La nomenclatura usada para estos OM, que se introdujo en el Capítulo 25, se explicará en el Capítulo 28.

El análisis precedente nos deja la siguiente cuestión: *¿Por qué* dan lugar los **enlaces equivalentes** o pares solitarios a varias energías orbitales diferentes? Lo que sigue es una explicación no matemática. Pese a que los orbitales enlazantes localizados son equivalentes y ortonormales, la distribución electrónica en un enlace O–H no es independiente de la distribución electrónica del otro enlace O–H debido a las interacciones de Coulomb entre las dos regiones enlazantes. Por tanto, una excitación electrónica en un orbital enlazante local cambia la energía potencial que sufren por los electrones en la re-

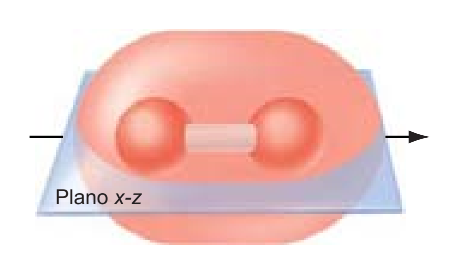


FIGURA 26.15
Reflexión de un OM σ en un plano que pasa por el eje molecular, dejando inalterada la función de onda.

gión de los otros orbitales enlazantes locales. Esta interacción da lugar a un acoplamiento entre los dos enlaces localizados. Formando combinaciones simétricas y antisimétricas de los orbitales locales, se elimina el acoplamiento. Sin embargo, el carácter local de los orbitales enlazantes también se ha eliminado. Por tanto, el desacoplamiento de las funciones de onda moleculares no se puede identificar con un estado que está localizado en sólo una de las dos regiones O–H. Sólo las funciones de onda desacopladas, y no los orbitales localizados, son consistentes con la simetría de la molécula.

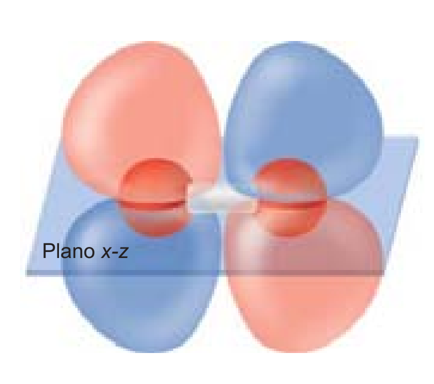
En el caso del agua, los dos enlaces localizados equivalentes O–H dan lugar a dos energías orbitales distintas. Sin embargo, en moléculas altamente simétricas, el número de energías orbitales distintas puede ser menor que el número de enlaces localizados equivalentes. Por ejemplo, los tres enlaces localizados equivalentes N–H del NH_3 dan lugar a dos energías orbitales ditintas, y los cuatro enlaces localizados equivalentes C–H del CH_4 dan lugar a dos energías orbitales distintas. La razón de estas diferencias se aclarará después de discutir la simetría molecular en el Capítulo 28.

SUPLEMENTO

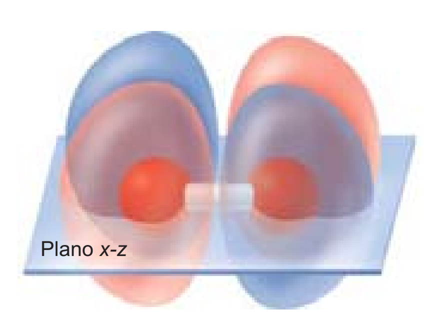
26.11 Asignación de + y – a los términos Σ de moléculas diatómicas

En esta sección vamos más allá de las conclusiones establecidas en la Sección 26.2 e ilustramos cómo se aplican las designaciones de simetría + y – a los términos Σ. Una discusión más completa se puede encontrar en *Química Cuántica*, quinta edición de I. N. Levine, o en *Atoms and Molecules* de M. Karplus y R. N. Porter.

Recordemos que sólo se deben considerar OM sin llenar en la generación de los símbolos de los términos de una configuración molecular. Las designaciones + y – indican el cambio de signo de la función de onda molecular en la reflexión en un plano que contiene el eje molecular. Si no hay cambio de signo, se aplica la designación +; si la función de onda cambia de signo, se aplica la designación –. En el caso más sencillo, todos los OM están llenos o los electrones desapareados están todos en OM σ. Para estos estados, se aplica el signo + porque no hay cambio de signo de la función de onda como resultado de la operación de reflexión, como se puede ver en la Figura 26.15.



$\pi(2p_y)$



$\pi(2p_x)$

FIGURA 26.16
Se describen las funciones de onda $1\pi_g^*$ y $1\pi_g'^*$.

A continuación discutimos los términos moleculares que no se ajustan a estas categorías, usando el O_2 como ejemplo. La configuración del estado fundamental del O_2 es $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u')^2(1\pi_g^*)^1(1\pi_g'^*)^1$, donde asociamos los OM parcialmente llenos, con las combinaciones fuera de fase de los OA $2p_x$ y $2p_y$ como se muestra en la Figura 26.16. Debido a que se pueden ignorar los OM llenos, el O_2 tiene una configuración π^2, con un electrón en cado uno de los dos OM degenerados π. Recordemos que, en general, una configuración da lugar a varios estados cuánticos. Debido a que los dos electrones están en OM diferentes $1\pi_g^*$, las seis combinaciones de ± 1 para m_l y $\pm 1/2$ para m_s en las que se asume que los electrones sean distinguibles. Por ejemplo, los términos Σ para los que $M_L = m_{l1} + m_{l2} = 0$ aparecen como términos singlete y triplete. Para satisfacer el principio de exclusión de Pauli, la función de onda global (que es un producto de las partes de espín y espacial) debe ser antisimétricca con el intercambio de dos electrones.

Sin embargo, al igual que los OA $2p_x$ y $2p_y$ no son funciones propias del operador $\hat{l}_z$, como se discutió en la Sección 18.5, los OM descritos en la Figura 26.16 no son funciones propias del operador $\hat{L}_z$. Para discutir la asignación de + y – a los términos moleculares, podemos usar sólo funciones de onda que son funciones propias de $\hat{L}_z$. En coordenadas cilíndricas, apropiadas para una molécula diatómica, $\hat{L}_z = -i\hbar(\partial/\partial\phi)$, donde ϕ es el ángulo de rotación alrededor del eje molecular, y las funciones propias de este operador tienen la forma $\psi(\phi) = Ae^{-i\Lambda\phi}$, como se hemos mostrado en la Sección 18.2. No podemos representar estas funciones complejas, debido a que esto requiere un espacio de seis dimensiones, en lugar del espacio tridimensional que hace falta para representar las funciones reales.

La molécula de O_2 tiene una configuración π^2, y se pueden formar las funciones moleculares antisimétricas bien combinando funciones espaciales simétricas con funciones

antisimétricas de espín o viceversa. En las siguientes ecuaciones se muestran todas las posibles combinaciones. Los subíndices +1 o −1 en la función espacial indica el valor de m_l.

$$\psi_1 = \pi_{+1}\pi_{+1}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$$
$$\psi_2 = \pi_{-1}\pi_{-1}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$$
$$\psi_3 = (\pi_{+1}\pi_{-1} + \pi_{-1}\pi_{+1})(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$$
$$\psi_4 = (\pi_{+1}\pi_{-1} - \pi_{-1}\pi_{+1})\,\alpha(1)\alpha(2)$$
$$\psi_5 = (\pi_{+1}\pi_{-1} - \pi_{-1}\pi_{+1})(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2))$$
$$\psi_6 = (\pi_{+1}\pi_{-1} - \pi_{-1}\pi_{+1})\,\beta(1)\beta(2)$$

Como hemos mostrado en la Sección 21.8, las tres primeras funciones de onda están asociadas a los estados singletes y las tres últimas están asociadas a estados tripletes. Como $\Lambda = |M_L|$, ψ_1 y ψ_2 pertenecen al término Δ, y ψ_3 hasta ψ_6 pertenece a términos Σ.

A continuación determinamos cómo cambian estas seis funciones de onda con la reflexión en un plano que contiene el eje intermolecular. Como se muestra en la Figura 26.17, la reflexión a través de una plano cambia el ángulo de rotación $+\phi$ en $-\phi$. Como consecuencia, cada función propia de $\hat{L}_z$, $Ae^{-i\Lambda\phi}$ se transforma en $Ae^{+i\Lambda\phi}$, lo que equivale a cambiar el signo de M_L. Por tanto, $\pi_{+1} \to \pi_{-1}$ y $\pi_{-1} \to \pi_{+1}$. Nótese que la reflexión no cambia el signo de la función de onda de ψ_1 hasta ψ_3 porque $(-1) \times (-1) = 1$. Por tanto, se aplica el signo más y el término correspondiente a ψ_3 es $^1\Sigma_g^+$. Sin embargo, la reflexión cambia el signo de la función de onda de ψ_4 hasta ψ_6 porque $(-1) \times (+1) = -1$; por tanto, se aplica el signo menos. Debido a que estas tres funciones de onda pertenecen al término triplete, el símbolo del término es $^3\Sigma_g^-$. Para otras configuraciones se puede llevar a cabo un análisis similar.

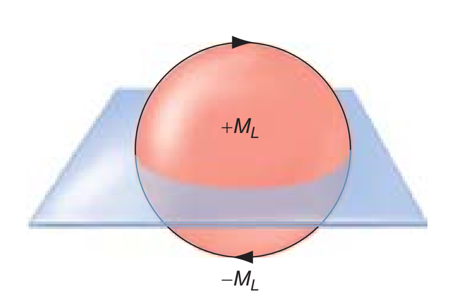


FIGURA 26.17
El ángulo de rotación ϕ se transforma en $-\phi$ mediante la reflexión en un plano que contiene el eje molecular. Esto es equivalente a cambiar $+M_L$ por $-M_L$.

Vocabulario

aproximación de Born-Oppenheimer
aproximación del orbital congelado
coeficiente de absorción integral
coeficiente de extinción molar
combinación antisimétrica
combinación simétrica
configuración molecular
conversión interna
cromóforo
cruce intersistemas
enlaces equivalentes
espectro de energía continua
espectroscopía fotoelectrónica
estado singlete
estado triplete
factor de Franck-Condon
fluorescencia
fosforescencia
fotodisociación
fotoionización
ley de Beer
principio de Franck-Condon
teorema de Koopmans
término molecular
transición $n \to \pi^*$
transición no radiativa
transición $\pi \to \pi^*$
transición $\sigma \to \sigma^*$
transición radiativa

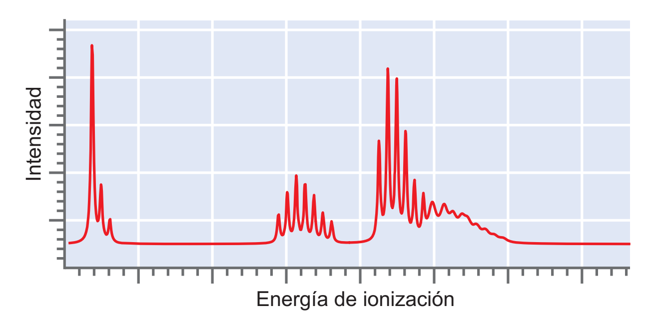
Cuestiones sobre conceptos

C26.1 Calcule el orden de enlace del O_2 en los estados $X\,^3\Sigma_g^-$, $a\,^1\Delta_g$, $b\,^1\Sigma_g^+$, $A\,^3\Sigma_u^+$, y $B\,^3\Sigma_u^-$. Disponga estos estados por orden de longitud de enlace creciente sobre la base del orden de enlace. ¿Están de acuerdo los resultados con las curvas de potencial mostradas en la Figura 26.1?

C26.2 Las intensidades relativas de los picos vibracionales en un espectro electrónico están determinados por los factores de Franck-Condon. ¿Cómo hay que desplazar la curva de potencial del estado excitado de la Figura 26.2 a lo largo de la distancia del eje para la transición $n = 0 \to n' = 0$ para obtener la intensidad más elevada? El término n indica el número cuántico vibracional del estado fundamental, y n' indica el número cuántico vibracional del estado excitado.

C26.3 Suponga que obtenemos el espectro fotoelectrónico UV mostrado aquí para una molécula en fase gas. Cada uno de los grupos corresponde al catión producido por la deyección de

un electrón de un OM diferente. ¿Qué se puede concluir sobre la longitud de enlace de los cationes en los tres estados formados, relativa a la de la molécula neutra en el estado fundamental? Use las intensidades relativas de los picos vibracionales individuales en cada grupo para responder a esta pregunta.



C26.4 El estado fundamental de O_2^+ es $X\,^2\Pi_g$, y los siguientes estados excitados, por orden de energía creciente, son $a\,^4\Pi_u, A\,^2\Pi_u, b\,^4\Sigma_g^-, ^2\Delta_g, ^2\Sigma_g^-$ y $c\,^4\Sigma_u^-$. Usando las reglas de selección, ¿a qué estados excitados se puede acceder a partir del estado fundamental por absorción de luz UV?

C26.5 La fotoionización de una molécula diatómica produce un catión con una sóla carga. Un espectro electrónico mostrará transiciones vibracionales como las discutidas en la Sección 26.4. Para las moléculas relacionadas aquí, calcule el orden de enlace de la molécula neutra y el del catión de energía más baja:

a. H_2 b. O_2 c. F_2 d. NO

¿Para qué molécula cabe esperar que el pico vibracional $n = 0 \rightarrow n' = 1$ tenga una intensidad más alta que el pico vibracional $n = 0 \rightarrow n' = 0$? El término n indica el número cuántico vibracional del estado fundamental, y n' indica el número cuántico vibracional del estado excitado.

C26.6 Explique por qué los grupos de picos de fluorescencia y de absorción de la Figura 26.10 están desplazados y muestran simetría especular para potenciales simétricos idealizados del estado fundamental y los estados excitados.

C26.7 ¿Qué aspecto tendría la representación de la intensidad frente a la frecuencia de la Figura 26.10 si la fluorescencia fuera rápida con respecto a la conversión interna?

C26.8 La velocidad de fluorescencia es más alta que la fosforescencia. ¿Se puede explicar este hecho?

C26.9 En un modelo sencillo, usado para analizar el espectro fotoelectrónico UV, las energías orbitales de la molécula neutra y del catión formado por deyección de un electrón se supone que son las mismas. De hecho, ocurre alguna relajación para compensar la reducción de uno en el número de electrones. ¿Es de esperar que las energías orbitales aumenta o disminuye en la relajación? Explique la respuesta.

C26.10 Explique por qué haces falta las especies espectadoras M en la Ecuación (26.5) para que tenga lugar la reacción.

C26.11 Debido a que la conversión interna es, en general, muy rápida, los espectros de absorción y fluorescencia, se desplazan en frecuencia, como se muestra en la Figura 26.10. Este desplazamiento es crucial que la espectroscopía de fluorescencia sea capaz de detectar concentraciones muy pequeñas. ¿Puede explicar por qué?

C26.12 ¿Cuántos estados distinguibles pertenecen a los siguientes términos:

a. $^1\Sigma_g^+$ b. $^3\Sigma_g^-$ c. $^2\Pi$ d. $^2\Delta$

C26.13 Prediga el número de electrones desapareados y el término del estado fundamental para las siguientes moléculas:

a. NO b. CO

C26.14 Prediga el número de electrones desapareados y el término del estado fundamental para las siguientes moléculas:

CAPÍTULO 27

Química computacional

Warren J. Hehre, CEO, Wavefunction, Inc.

En memoria de Sir John Pople, 1925–2004

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

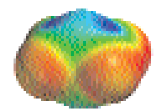
La ecuación de Schrödinger se puede resolver exactamente sólo para átomos o moléculas que contienen un electrón. Por esta razón, los métodos numéricos que nos permiten calcular funciones de onda aproximadas y los valores de observables, tales como la energía, longitudes de enlace de equilibrio y ángulos y momentos dipolares están en el corazón de la Química computacional. El punto de partida de nuestra discusión es el modelo de orbitales moleculares de Hartree-Fock. Pese a que este modelo proporciona un buen acuerdo con el experimento para algunas variables tales como longitudes y ángulos de enlace, es inadecuada para calcular muchos otros observables. Se pueden efectuar cálculos más precisos extendiendo el modelo para incluir la correlación electrónica de una forma más realista y mediante la acertada elección de una base. La interacción de configuraciones, Møller-Plesset y los métodos del funcional de la densidad se discuten y se destaca la relación entre coste computacional y precisión. Los 37 problemas proporcionados en este capítulo están diseñados para proporcionar al estudiante un conocimiento del trabajo, más que la teoría, de la Química computacional. ■

27.1 La promesa de la Química computacional

Los cálculos sobre moléculas basados en la Mecánica Cuántica, superada la novedad, ahora se consideran un complemento de los experimentos como un medio para descubrir y explorar nueva química. La razón más importante es que las teorías subyacentes en los cálculos han evolucionado hasta el punto de que se puede obtener una variedad de importantes resultados, entre ellos la geometría molecular de equilibrio y la energética de las reacciones, con suficiente precisión cómo para usarlos realmente. También son importantes los avances espectaculares en los equipos de cálculo que se han hecho durante la pasada década. Tomando ambas, esto significa que se pueden aplicar ahora rutinariamente buenas teorías a sistemas reales. Finalmente, los programas usuales de computador se pueden usar fácil y productivamente con poco entrenamiento especial.

Para efectuar estos cálculos mecanocuánticos, sin embargo, hay obstáculos significativos. En primer lugar, los químicos se enfrentan con que tienen que escoger demasiadas cosas y dispone de muy pocas guías sobre cómo hacer estas elecciones. El problema fundamental es que las ecuaciones matemáticas que provienen de la aplicación de la Mecánica Cuántica a la Química —y que últimamente gobierna la estructura molecular y las propiedades— no se puede resolver analíticamente. Es preciso hacer aproximaciones para obtener ecuaciones que pueden resolverse. Aproximaciones severas puedn dar lugar

a métodos que se pueden aplicar ampliamente, pero pueden no proporcionar información precisa. Aproximaciones menos severas pueden dar lugar a métodos que son más precisos, pero demasiado costosos para aplicarlos rutinariamente. En resumen, ningún método de cálculo es probablemente ideal para todas las aproximaciones y la elección definitiva de los métodos específicos se basa el balance entre precisión y costo. Identificamos costo con tiempo computacional requerido para llevar a cabo los cálculos.



Este icono indica que están disponibles problemas computacionales relevantes en los problemas del final del capítulo.

El propósito de este capítulo es guiar al estudiante para superar el punto de mero pensador sobre la Mecánica Cuántica, como uno de los componentes de un curso de Química Física y en su lugar hacer que el estudiante use realmente la Mecániuca Cuántica para abordar problemas reales. El capítulo comienza con la ecuación de Schrödinger polielectrónica y después se esquematizan las aproximaciones que es necesario efectuar para transformar esta ecuación en lo que comúnmente se conoce como teoría de Hartree-Fock (HF). Con el espíritu de resaltar los conceptos en lugar del marco teórico, las descripciones matemáticas de los modelos teóricos discutidos aparecen en cajas. Una comprensión detallada de este marco, aunque deseable, no es necesaria para aplicar la Mecánica Cuántica a la Química.

El fijar la atención en las limitaciones de la teoría de Hartree-Fock da lugar a formas de mejorarla y a una variedad de modelos químicocuánticos prácticos. Se examinan con detalle unos cuantos de estos modelos y se discuten sus eficacias y costos. Finalmente, se presenta una serie de técnicas prácticas para visualizar los resultados de los cálculos mecanocuánticos. Aparte de su enfoque práctico, lo que hace que este capítulo sea un apartado de los restantes del texto son los problemas. Ninguno de estos son del tipo papel y lápiz; en lugar de ello, se requiere el uso de programas quimicocuánticos[1] en un computador digital. En la mayoría de los casos, los problemas están abiertos (como ocurre con los experimentos de laboratorio) lo que significa que el estudiante es libre para explorar. Los Problemas que usan los modelos quimicocuánticos en las discusiones, se referencian a lo largo del capítulo. Se recomienda mucho trabajar los problemas tal como se presentan, antes de proceder a la sección siguiente.

27.2 Superficies de energía potencial

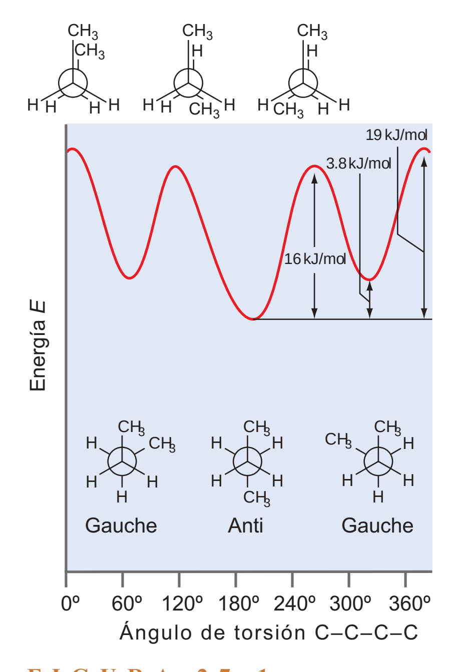


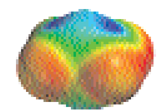
FIGURA 27.1
Energía del *n*-butano en función del ángulo de torsión CCCC, que es la coordenada de reacción.

Los químicos están familiarizados con la representación de la energía frente al ángulo de torsión que implica al enlace central carbono–carbono en el *n*-butano. La Figura 27.1 revela tres mínimos de energía, que corresponden a las estructuras escalonadas y tres máximos de energía correspondientes a las estructuras eclipsadas. Uno de los mínimos corresponde a un ángulo de torsión de 180° (la denominada *anti*-estructura), y es más bajo en energía y distinto de los otros dos mínimos con ángulos de torsión, de aproximadamente 60° y 300° (denominadas estructuras *gauche*), que son idénticas. Del mismo modo, uno de los máximos de la energía corresponde a un ángulo de torsión de 0° que es distinto de los otros dos máximos con ángulos de torsión de aproximadamente 120° y 240°, que son idénticos.

Las formas eclipsadas del *n*-butano no son moléculas estables; corresponden sólo a estructuras hipotéticas entre los mínimos *anti* y *gauche*. De esta forma, cualquier muestra de *n*-butano sólo tiene dos compuestos distintos, *anti* *n*-butano y *gauche* *n*-butano. La abundancia relativa de los dos componentes en función de la temperatura viene dada por la distribución de Boltzmann (*véase* la discusión de la Sección 13.1).

La coordenada geométrica importante en el ejemplo de la Figura 27.1 se puede identificar claramente como una torsión que implica a un enlace particular carbono-carbono. Más

[1] Los problemas se han diseñado teniendo en cuenta las capacidades del programa de modelado molecular Spartan'04. Se pueden usar también otros programas que permiten cálculos de optimización de la geometría de equilibrio y del estado de transición, búsqueda conformacional, energía, propiedades ycálculos gráficos usando modelos de Hartree-Fock y del funcional de la densidad y MP2. Las únicas excepciones son los problemas que aparecen al principio del capítulo, antes de que se hayan introducido totalmente los modelos de cálculo. Estos problemas hacen uso de ficheros Spartan precalculados que están incluidos en el disco de instalación de Spartan.



Problema P27.1

general, la coordenada importante será alguna combinación de distancias y ángulos de enlace y se denominará simplemente **coordenada de reacción**. Esto da lugar a un tipo general de representación en la que la energía viene dada en función de la coordenada de reacción. Diagramas como este se edenominan comúnmente diagramas de coordenadas de reacción y proporcionan las conexiones esenciales entre observables químicos importantes —estructura, estabilidad, reactividad y selectividad— y la energía.

27.2.1 Superficies de energía potencial y geometría

Las posiciones de los mínimos de energía según la coordenada de reacción proporcionan las estructuras de equilibrio de los reactantes y productos, como se muestra en la Figura 27.2. De forma similar, la posición del máximo de la energía define el estado de transición. Por ejemplo, en la reacción que implica al *n*-butano *gauche* pasando al confórmero más estable *anti*, la coordenada de reacción se puede concebir como una simple torsión en torno al enlace carbono–carbono central y en la Figura 27.3 se describen los reactantes individuales, el estado de transición y las estructuras de los productos en términos de esta coordenada.

La estructura de equilibrio (geometría) se puede determinar a partir de experimentos, en tanto en cuanto la molécula se prepare y tenga una vida suficientemente larga para poder medirla. Por otro lado, la geometría del estado de transición no se puede establecer a partir de medidas. Simplemente es así porque el estado de transición no existe en términos de una población suficientemente grande de moléculas sobre las que se puedan efectuar medidas.

Ambas estructuras, la de equilibrio y la del estado de transición se pueden determinar a partir de cálculos. La primera requiere una búsqueda del mínimo de energía en una superficie de energía potencial, mientras que la última requiere una búsqueda del mínimo de energía según la coordenada de reacción (y un mínimo según cada una de las restantes coordenadas). Para ver qué es lo está implicado realmente, se debe reemplazar la descripción cualitativa anterior por un tratamiento matemático riguroso. Reactantes, productos y estados de transición, corresponden todos a puntos estacionarios del diagrama de energía potencial. Esto siginifica en el caso unidimensional (el diagrama de coordenada de reacción anteriormente aludido), que la primera derivada de la energía potencial con respecto a la coordenada de reacción es cero:

$$\frac{dV}{dR} = 0 \tag{27.1}$$

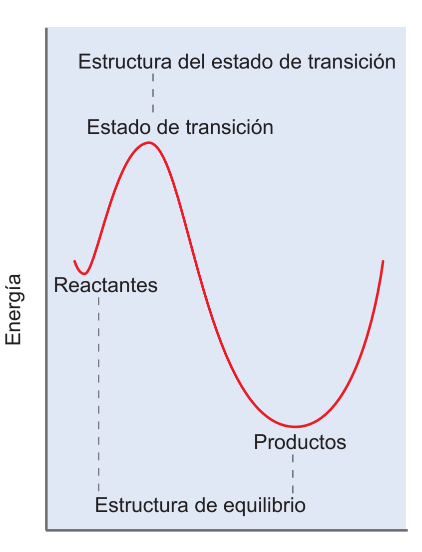


FIGURA 27.2
Un diagrama de coordenada de reacción muestra la energía en función de la coordenada de reacción. Los reactantes y productos corresponden al mínimo, y el estado de transición corresponde a un máximo según este camino.

Gauche *n*-butano "reactante"   "Estado de transición"   Anti *n*-butano "producto"

FIGURA 27.3
La estructura del reactante, producto y estado de transición de la "reacción" de *n*-butano *gauche* al *anti* *n*-butano.

Lo mismo debe ser cierto al tratar el diagrama de energía potencial multidimensional (una superficie de energía potencial). Aquí todas las derivadas parciales de la energía con respecto a cada uno de los $3N - 6$ (N átomos) coordenadas geométricas independientes (R_i) son cero:

$$\frac{\partial V}{\partial R_i} = 0 \quad i = 1, 2, \ldots, 3N - 6 \tag{27.2}$$

En el caso unidimensional, los reactantes y los productos están en el mínimo de energía y están caracterizados por una segunda derivada positiva:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial R^2} > 0 \tag{27.3}$$

El estado de transición está en un máximo de la energía y está caracterizado por una derivada segunda de la energía negativa:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial R^2} < 0 \tag{27.4}$$

En el caso multidimensional, cada una de las coordenadas independientes, R_i, da lugar a $3N - 6$ derivadas segundas:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial R_i R_1}, \frac{\partial^2 V}{\partial R_i R_2}, \frac{\partial^2 V}{\partial R_i R_3}, \ldots, \frac{\partial^2 V}{\partial R_i R_{3N-6}} \tag{27.5}$$

Esto da lugar a una matriz de las derivadas segundas (el llamado Hessiano):

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 V}{\partial R_1^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial R_1 R_2} & \cdots \\ \frac{\partial^2 V}{\partial R_2 R_1} & \frac{\partial^2 V}{\partial R_2^2} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \\ \cdots & \cdots & \frac{\partial^2 V}{\partial R_{3N-6}^2} \end{pmatrix} \quad (27.6)$$

De esta forma, no es posible decir si cualquier coordenada dada corresponde a un mínimo de energía, máximo o a ninguno. Para ver la correspondencia, la serie original de coordenadas geométricas (R_i) se reemplaza por una nueva serie de coordenadas (ξ_i), que da lugar a una matriz de derivadas segundas que es diagonal:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 V}{\partial \xi_1^2} & 0\ldots & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 V}{\partial \xi_2^2}\ldots & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0\ldots & \frac{\partial^2 V}{\partial \xi_{3N-6}^2} \end{pmatrix} \quad (27.7)$$

Las ξ_i son únicas y se denominan **coordenadas normales**. Los puntos estacionarios para los que todas las segundas derivadas (en coordenadas normales) son positivas, son mínimos de la energía:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i^2} > 0 \quad i = 1, 2, \ldots, 3N-6 \quad (27.8)$$

Estos corresponden a formas de equilibrio (reactantes y productos). Los puntos estacionarios para los que todas, menos una de las segundas derivadas, son positivas, se denominan puntos de silla y pueden corresponder a estados de transición. Si es así, la coordenada para la que la segunda derivada es negativa, se denomina coordenada de reacción (ξ_p):

$$\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_p^2} < 0 \quad (27.9)$$

27.2.2 Superficie de energía potencial y espectro vibracional

La frecuencia de vibración para una molécula diatómica A–B viene dada por la Ecuación (27.10) como se discute en la Sección 18.1:

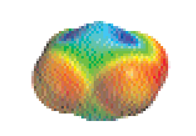
$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (27.10)$$

En esta ecuación, k es la constante de fuerza, que es de hecho la derivada segunda de la energía potencial, V, con respecto a la longitud de enlace, R, en su posición de equilibrio

$$k = \frac{d^2 V(R)}{dR^2} \quad (27.11)$$

y μ es la masa reducida,

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (27.12)$$



Problemas P27.2–P27.3

donde m_A y m_B son las masas de los átomos A y B.

Los sistemas poliatómicos se tratan de manera similar. Aquí, las constantes de fuerza son los elementos de la diagonal, en la representación del Hessiano, [Ecuación (27.7)]. Cada modo vibracional está asociado a un movimiento particular de los átomos con respecto a las posiciones

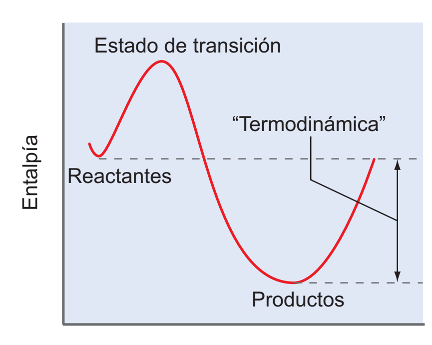


FIGURA 27.4
La diferencia de energía entre los reactantes y los productos determina la termodinámica de una reacción.

de equilibrio en la superficie de energía potencial. Las frecuencias bajas corresponden a movimientos en las zonas bajas de la superficie, mientras que las áreas de altas frecuencias corresponden a movimientos en las zonas en pendiente. Nótese que uno de los elementos del Hessiano para un estado de transición será un número negativo, lo que significa que la frecuencia correspondiente será imaginaria [la raíz cuadrada de un número negativo en la Ecuación (27.10)]. Esta coordenada normal indica un movimiento según la coordenada de reacción.

27.2.3 Superficies de energía potencial y Termodinámica

La estabilidad relativa de las moléculas de reactantes y productos está indicada sobre la superficie de energía potencial por sus energías. Las funciones de estado termodinámicas, energía interna, U y entalpía, H, se pueden obtener a partir de la energía de una molécula calculada mediante la Mecánica Cuántica, como se discute en la Sección 27.8.4.

El caso más común es, como se describe en la Figura 27.4, aquel en el que se libera energía en la reacción. Esta clase de reacción se dice que es **exotérmica** y la diferencia de estabilidades de reactantes y productos es simplemente la diferencia de entalpía ΔH. Por ejemplo, la reacción de n-butano *gauche* a *anti* n-butano es exotérmica y $\Delta H = 3.8$ kJ/mol.

La Termodinámica nos dice que, si esperamos lo suficiente, la cantidad de productos en una reacción exotérmica será mayor que la cantidad de reactantes. La razón real del número de moléculas de productos ($n_{productos}$) y de reactantes ($n_{reactantes}$) depende también de la temperatura y obedece a la distribución de Boltzmann:

$$\frac{n_{productos}}{n_{reactantes}} = \exp\left[-\left(\frac{E_{productos} - E_{reactantes}}{kT}\right)\right] \tag{27.13}$$

donde $E_{productos}$ y $E_{reactantes}$ son las energías por molécula de productos y reactantes, respectivamente, T es la temperatura y k es la constante de Boltzmann. La distribución de Boltzmann nos proporciona las cantidades relativas de productos y reactantes en el equilibrio. Incluso pequeñas diferencias de energía entre los productos mayor y menor dan lugar a razones de productos grandes, como se muestra en la Tabla 27.1. El producto formado en mayor abundancia es el de energía más baja, independientemente del camino de reacción. En este caso, el producto se denomina **producto termodinámico** y la reacción se dice que está **controlada termodinámicamente**.

TABLA 27.1
Razón de los productos mayor y menor en función de la diferencia de energía

Diferencia de energía (kJ/mol)	Razón mayor : menor (temperatura ambitente)
2	~80 : 20
4	~90 : 10
8	~95 : 5
12	~99 : 1

27.2.4 Superficies de energía potencial y cinética

Una superficie de energía potencial también revela información sobre la velocidad a la que ocurre una reacción. La diferencia de energía entre reactantes y el estado de transición, como se muestra en la Figura 27.5, determina la cinética de la reacción. La velocidad de reacción absoluta depende de las concentraciones de los reactantes, $[A]^a$, $[B]^b$, . . . , donde a, b, . . . son típicamente enteros o semienteros y de una cantidad k, denominada **constante de velocidad:**

$$\text{Velocidad} = k[A]^a[B]^b[C]^c \ldots \tag{27.14}$$

La constante de velocidad viene dada por la Ecuación de Arrhenius y depende de la temperatura:

$$k = A\exp\left[-\frac{(E_{estado\ de\ transición} - E_{reactantes})}{kT}\right] \tag{27.15}$$

Aquí, $E_{estado\ de\ transición}$ y $E_{reactantes}$ son las energías por molécula del estado de transición y los reactantes, respectivamente. Nótese que la constante de velocidad y la velocidad global no dependen de las energías de los reactantes y productos, sino solamente de la diferencia de energía entre reactantes y estado de transición. Esta diferencia comúnmente se denomina **energía de activación** y usualmente viene dada por el símbolo $\Delta E^{\ddagger}$. Se tienen en cuenta otros factores, tales como la probabilidad de encuentro de las moléculas y la efectividad de esos encuentros por medio del factor preexponencial, A, que generalmente se supone que tiene el mismo valor para reacciones que implican una única serie de reactantes dando productos diferentes o para reacciones que implican reactantes muy íntimamente relacionados.

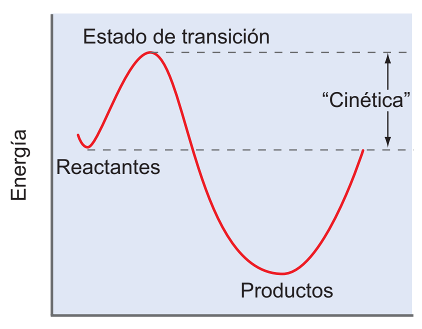
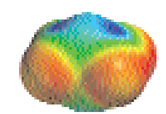


FIGURA 27.5
La diferencia de energía entre los reactantes y el estado de transición determina la velocidad de una reacción.



Problema P27.4

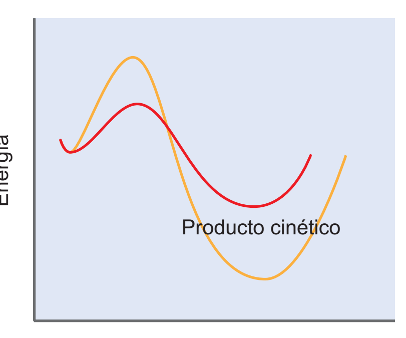


FIGURA 27.6
Dos caminos diferentes que pasan a través de diferentes estados de transición. El camino en rojo lo sigue una reacción controlada cinéticamente y el camino naranja lo sigue una reacción controlada termodinámicamente.

En general, a menor energía de activación, más rápida es la reacción. En el límite $\Delta E^{\ddagger} = 0$, la velocidad de reacción estará limitada enteramente por lo rápido que se puedan mover las moléculas. Estas reacciones límite se conocen como **reacciones controladas por la disfusión**. En una reacción controlada cinéticamente, el producto formado en mayor cantidad es el que procede por la vía de la energía del estado de transición más baja, prescindiendo de que el producto sea o no termodinámicamente estable. Por ejemplo, una reacción controlada cinéticamente procederá según el camino rojo de la Figura 27.6 y el producto formado es diferente del que corresponde al equilibrio del sistema. El cociente de productos cinéticos muestra una dependencia con las diferencias de energía de activación que es idéntica a la de la Ecuación (27.13) con $E_{estado\ de\ transición}$ en lugar de $E_{producto}$.

27.3 Teoría de orbitales moleculares de Hartree-Fock: un descendiente directo de la ecuación de Schrödinger

La ecuación de Schrödinger es decepcionante en que, pese a que es notablemente fácil de escribir para cualquier colección de núcleos y electrones, ha demostrado ser irresoluble, excepto para el caso de un electrón (átomo de hidrógeno). Esta situación fue detectada a principios de 1929 por Dirac, uno de los primeros fundadores de la Mecánica Cuántica:

> *Las leyes físicas fundamentales necesarias para la teoría matemática de una gran parte de la Física y de la Química entera son completamente conocidas, y la dificultad es sólo la aplicación exacta de esas leyes que dan lugar a ecuaciones demasiado complicadas de resolver.*
>
> P. A. M. Dirac, 1902–1984

Para elaborar una teoría mecanocuántica práctica, es necesario hacer tres aproximaciones en la ecuación Schrödinger general, multilineal y multielectrónica :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{27.16}$$

donde E es la energía total del sistema y Ψ es la función de onda de n-electrones, que depende de la identidad y la posición de los núcleos y del número total de electrones. El Hamiltoniano $\hat{H}$ proporciona la receta para especificar las energías cinética y potencial de cada una de las partículas:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i}^{electrones}\nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2}\sum_{A}^{núcleos}\frac{1}{M_A}\nabla_A^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i}^{electrones}\sum_{A}^{núcleos}\frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{i\ >}^{electrones}\sum_{j}^{electrones}\frac{1}{r_{ij}} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{A\ >}^{núcleos}\sum_{B}^{núcleos}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \tag{27.17}$$

donde Z es la carga nuclear, M_A es la masa del núcleo A, m_e es la masa del electrón, R_{AB} es la distancia entre los núcleos A y B, r_{ij} es la distancia entre los electrones i y j, r_{iA} es la distancia entre el electrón i y el núcleo A y ε_0 es la permitividad del vacío.

La primera aproximación tiene en cuenta el hecho de que los núcleos se mueven mucho más lentamente que los electrones. Suponemos que los núcleos son estacionarios (*véase* Sección 23.2), lo que se denomina **aproximación de Born-Oppenheimer.** Esta suposición da lugar a un término de energía cinética nuclear en la Ecuación (27.17), el segundo término, que es cero y un término de energía culombiana núcleo–núcleo, el último término, que es constante. Lo que resulta es la **ecuación de Schrödinger electrónica** :

$$\hat{H}^{el}\Psi^{el} = E^{el}\Psi^{el} \tag{27.18}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i}^{electrónes}\nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i}^{electrónes}\sum_{A}^{núcleos}\frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{j\ >}^{electrónes}\sum_{i}^{electrónes}\frac{1}{r_{ij}} \tag{27.19}$$

Para tener la energía total es necesario añadir a E^{el} la energía culombiana núcleo–núcleo (constante), el último término de la Ecuación (27.17). Nótese que la masa nuclear no

aparece en la ecuación de Schrödinger electrónica. En la medida en la que sea válida la aproximación de Born-Oppenheimer, esto significa que los efectos de los isótopos sobre las propiedades moleculares deben tener un origen diferente.

La ecuación (27.18), como la Ecuación (27.16), es irresoluble en general (muchos electrones) y es necesario efectuar aproximaciones adicionales. La más obvia es suponer que los electrones se mueven independientemente unos de otros, que es lo que se hace en la **aproximación de Hartree-Fock**. En la práctica, esto se puede completar suponiendo que los electrones individuales están confinados mediante funciones llamadas espinorbitales, χ_i. Cada uno de los N electrones siente la presencia de un campo medio debido a los $(N-1)$ electrones restantes. Para asegurar que la función de onda total (polielectrónica) Ψ es antisimétrica para el intercambio de las coordenadas electrónicas, se escribe en forma de un único determinante llamado **determinante de Slater** (*véase* Sección 21.3):

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1)\ldots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2)\ldots & \chi_n(2) \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \chi_n(N) \end{vmatrix} \tag{27.20}$$

Los electrones individuales se representan por diferentes filas del determinante, lo que significa que intercambiar las coordenadas de dos electrones es equivalente a intercambiar dos filas del determinante, multiplicando su valor por -1. Los espinorbitales son el producto de las funciones espaciales u orbitales moleculares, ψ_i y las funciones de espín, α o β. El hecho de que haya sólo dos clases de funciones de espín (α y β) da lugar a la conclusión de que pueden ocupar un orbital molecular dado, como mucho, dos electrones. Cuando un tercer electrón ocupara el orbital, dos filas del determinante serián la misma, como se muestra en la Sección 21.3. Por tanto, el valor del determinante sería cero. Así, la noción de que los electrones están apareados, es realmente un artefacto de la aproximación Hartree-Fock. El conjunto de orbitales moleculares a los que corresponde la energía más baja se obtienen mediante un proceso denominado **procedimiento del campo autoconsistente (SCF)**, que fue discutido en la Sección 21.5 para átomos y en la Sección 24.1 para moléculas.

La aproximación de Hartree-Fock da lugar a una serie de ecuaciones diferenciales, las ecuaciones Hartree-Fock, cada una de las cuales implica a las coordenadas de un único electrón. Pese a que se pueden resolver numéricamente, es ventajoso introducir una aproximación adicional para transformar las ecuaciones de Hartree-Fock en una serie de ecuaciones algebráicas. La base de esta aproximación es la esperanza de que las soluciones monoelectrónicas para moléculas polielectrónicas serán muy parecidas a las funciones de onda monoelectrónicas del átomo de hidrógeno. Después de todo, las moléculas están compuestas de átomos, de forma que ¿por qué las soluciones moleculares no se van a obtener como las soluciones atómicas? Como se discute en la Sección 24.2, los orbitales moleculares ψ_i se expresan como combinaciones lineales de una base de funciones prescritas, conocidas como funciones de base, ϕ:

$$\psi_i = \sum_{\mu}^{\text{funciones de base}} c_{\mu i}\phi_\mu \tag{27.21}$$

En esta ecuación, los coeficientes $c_{\mu i}$ (incógnitas) son los coeficientes de los orbitales moleculares. Debido a que ϕ están normalmente centradas en las posiciones nucleares, se denominan orbitales atómicos, y la Ecuación (27.21) se denomina **combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO**-linear combination of atomic orbitals**)**. Nótese, que

FORMULACIÓN MATEMÁTICA DEL MÉTODO HARTREE-FOCK

Las aproximaciones Hartree-Fock y LCAO, tomadas ambas y aplicadas a la ecuación electrónica de Schrödinger, dan lugar a una serie de ecuaciones matriciales, ahora denominadas **ecuaciones de Roothaan-Hall** :

$$\mathbf{Fc} = \varepsilon\mathbf{Sc} \tag{27.22}$$

donde c son los coeficientes de los orbitales moleculares desconocidos [*véase* la Ecuación (27.21)], ε son las energías orbitales, S es la matriz de solapamiento y F es la matriz de Fock, que es análoga al Hamiltoniano de la ecuación de Schrödinger:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu} \tag{27.23}$$

donde H^{core} es el llamado Hamiltoniano de núcleo, cuyos elementos vienen dados por

$$H_{\mu\nu}^{core} = \int \phi_\mu(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_A^{núcleos} \frac{Z_A}{\mathbf{r}} \right] \phi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{27.24}$$

Los elementos de Coulomb y de intercambio vienen dados por

$$J_{\mu\nu} = \sum_\lambda^{funciones\ de\ base} \sum_\sigma P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) \tag{27.25}$$

$$K_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \sum_\lambda^{funciones\ de\ base} \sum_\sigma P_{\lambda\sigma}(\mu\lambda|\nu\sigma) \tag{27.26}$$

donde **P** se llama matriz densidad, cuyos elementos implican un producto de dos coeficientes orbitales moleculares sumados para todos los orbitales moleculares ocupados (cuyo número es símplemente la mitad del número total de electrones, para una molécula de capa cerrada):

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i^{\substack{orbitales\ moleculares \\ ocupados}} c_{\lambda i} c_{\sigma i} \tag{27.27}$$

y $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ son integrales bielectrónicas, cuyo número aumenta con la cuarta potencia del número de funciones de base. Por tanto, el costo de un cálculo aumenta rápidamente con el tamaño de la base:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int\int \phi_\mu(\mathbf{r}_1)\phi_\nu(\mathbf{r}_1) \left[\frac{1}{r_{12}} \right] \phi_\lambda(\mathbf{r}_2)\phi_\sigma(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \tag{27.28}$$

Los métodos resultantes de la resolución de las ecuaciones de Roothaan-Hall se denominan **modelos de Hartree-Fock**. La energía correspondiente al límite de una base completa se denomina **energía de Hartree-Fock**.

27.4 Propiedades de los modelos límite de Hartree-Fock

Como discutimos anteriormente en la Sección 21.5, las energías totales obtenidas de los cálculos límites (base completa) de Hartree-Fock serán demasiado grandes (positivas). Esto se puede comprender reconociendo que la aproximación Hartree-Fock da lugar a la sustitución de las interacciones instantáneas entre parejas de electrones por una descripción en la que cada electrón interactúa con una nube de carga formada por los otros electrones. La pérdida de flexibilidad origina que los electrones obtengan de cada uno de los demás, en cada distancia, una mayor extensión de la que realmente le corresponde, dando lugar a una repulsión electrónica global demasiado grande y, por tanto, una energía total demasiado grande. La dirección del error en la energía total es, también, consecuencia directa del hecho de que los modelos Hartree-Fock son variacionales. La energía límite Hartree-Fock debe ser mayor que (o al menos igual a) la energía que resultaría de la solución exacta de la ecuación de Schrödinger.

La diferencia entre la energía límite de Hartree-Fock y la energía exacta de Schrödinger se denomina **energía de correlación**. El término *correlación* proviene de la idea de que el movimiento de un electrón necesariamente se ajusta a o correlaciona con los movimientos de los demás electrones. Cualquier restricción de la libertad de los electrones a moverse independientemente, por tanto, reducirá su capacidad de correlacionarse con otros electrones.

La magnitud de la energía de correlación puede ser muy grande, en comparación con las energías de enlace típicas o las energías de reacción. Sin embargo, la mayor parte de la energía de correlación total puede ser insensible a la estructura molecular y los modelos Hartree-Fock, que proporcionan una valoración incompleta de la correlación, valoran mejor las energías de las reacciones químicas ajustadas que las energías totales individuales. Es también frecuente el caso de otras propiedades tales como las geometrías de equilibrio y momentos dipolares, menos influidos por los efectos de la correlación que las energías totales. En las secciones siguientes exploraremos en qué grado son válidas estas conclusiones.

Es importante saber que los cálculos en el límite de Hartree-Fock realmente no se pueden llevar a cabo. Aquí presentamos disfrazados de cantidades límite de Hartree-Fock los resultados obtenidos con una base relativamente grande y flexible, concretamente la base 6-3111 G**. (Las bases se discuten a lo largo de la Sección 27.7.) Pese a que este tratamiento da lugar a unas energías totales que son más altas que las energías límites de Hartree-Fock en varias decenas o centenas de kilojulios por mol (dependiendo del tamaño de la molécula), es de esperar que sean mucho más pequeños los errores de las energías relativas, así como las geometrías, frecuencias vibracionales y propiedades tales como los momentos dipolares.

27.4.1 Energías de reacción

El problema más fácil de entender con los modelos límite de Hartree-Fock es el de la comparación de las energías de **disociación de enlaces homolíticos**. En estas reacciones, se rompe un enlace dando lugar a dos radicales, por ejemplo, en metanol:

$$CH_3–OH \longrightarrow {}^{\bullet}CH_3 + {}^{\bullet}OH$$

Como vemos en los datos de la Tabla 27.2, las energías de disociación Hartree-Fock son demasiado pequeñas. De hecho, los cálculos límite Hartree-Fock sugieren una energía de enlace O–O en el peróxido de hidrógeno, prácticamente cero y ¡una energía de enlace F–F negativa en la molécula de flúor! Algo está seriamente equivocado. Para ver qué es, consideremos la reacción análoga para la disociación del enlace de la molécula de hidrógeno:

$$H–H \longrightarrow H^{\bullet} + H^{\bullet}$$

Cada uno de los átomos de hidrógeno que forman el producto contienen solamente un único electrón y su energía viene dada exactamente por el modelo (límite) de Hartree-Fock. Por otro lado, los reactantes contienen dos electrones y, de acuerdo con el principio de variaciones, su energía debe ser demasiado elevada (demasiado positiva). Por tanto, la energía de disociación debe ser demasiado negativa. Para generalizar, debido a que los productos de la reacción de di-

TABLA 27.2

Energías de disociación de enlace homolíticas (kJ/mol)

Molécula (enlace)	Límite de Hartree-Fock	Experimento	Δ
Etano ($H_3C–CH_3$)	276	406	−130
Metilamina ($H_3C–NH_2$)	238	389	−141
Metanol ($H_3C–OH$)	243	410	−167
Fluoruro de metilo($H_3C–F$)	289	477	−188
Hidracina ($H_2N–NH_2$)	138	289	−151
Peróxido de hidrógeno (HO–OH)	−8	230	−238
Flúor (F–F)	−163	184	−347

TABLA 27.3

Energías relativas de isómeros estructurales (kJ/mol)

Compuesto	Isómero	Límite de Hartree-Fock	Experimento	Δ
Acetonitrilo	Metil isocianuro	88	88	0
Acetaldehido	Oxirano	134	113	21
Ácido acético	Metil formato	71	75	–4
Etanol	Dimetil éter	46	50	–4
Propino	Aleno	8	4	4
	Ciclopropeno	117	92	25
Propeno	Ciclopropano	42	29	13
1,3-Butadieno	2-Butino	29	38	–9
	Ciclobuteno	63	46	17
	Biciclo[1.1.0]butano	138	109	29

sociación homolítica del enlace contiene menos pares de electrones que el reactante, es de esperar que los productos tengan una energía de correlación más baja. La energía de correlación asociada a los electrones apareados es mayor que la de los pares de electrones separados.

Los pobres resultados vistos para las reacciones de disociación homolítica de enlaces no necesariamente se trasladan a otros tipos de reacciones en las que se mantiene el número total de pares de electrones. Tenemos un buen ejemplo en la comparación de energía entre isómeros estructurales (*véase* la Tabla 27.3). Pese a que el enlace puede ser muy diferente al pasar de un isómero al otro, por ejemplo un enlace simple y uno doble del propeno frente a tres enlaces simples del ciclopropano, el número total de enlaces es el mismo en reactantes y productos:

$$CH_3CH{=}CH_2 \longrightarrow \text{ciclo-}(CH_2)(H_2C{-}CH_2)$$

Los errores apreciados aquí son un orden de magnitud menores que los encontrados en las reacciones de disociación homolíticas de enlaces, pese a que en alguna de las comparaciones todavía son mayores, en particular cuando se comparan los compuestos de anillos pequeños con acíclicos (insaturados), por ejemplo propeno con ciclopropano.

La eficacia de los modelos límite de Hartree-Fock para reacciones que implican incluso cambios más sutiles es todavía mejor. Por ejemplo, los datos de la Tabla 27.4 muestran que las

TABLA 27.4

Afinidades protónicas de las bases de nitrógeno relativas a la afinidad protónica de la metilamina (kJ/mol)

Base	Límite Hartree-Fock	Experimento	Δ
Amoniaco	–50	–38	–12
Anilina	–25	–10	–15
Metilamina	0	0	—
Dimetilamina	29	27	2
Piridina	29	29	0
Trimetilamina	50	46	4
Diazobiciclooctano	75	60	15
Quinuclidina	92	75	17

TABLA 27.5
Estructuras de hidruros de un átomo pesado (distancias de enlace, Å; ángulos de enlace, °)

Molécula	Parámetro geométrico	Límite de Hartree-Fock	Experimento	Δ
H_2	r(HH)	0.736	0.742	−0.006
LiH	r(LiH)	1.607	1.596	+0.011
CH_4	r(CH)	1.083	1.092	−0.009
NH_3	r(NH)	1.000	1.012	−0.012
	<(HNH)	107.9	106.7	−1.2
H_2O	r(OH)	0.943	0.958	−0.015
	<(HOH)	106.4	104.5	+1.9
HF	r(FH)	0.900	0.917	−0.017

energías de protonación calculadas para las bases de nitrógeno relativas a la energía de protonación de la metilamina como referencia, por ejemplo la piridina relativa a la metilamina, muestran un acuerdo razonable con sus respectivos valores experimentales:

$$C_5H_5NH^+ + CH_3NH_2 \longrightarrow C_5H_5N + CH_3NH_3^+$$

27.4.2 Geometrías de equilibrio

También son de resaltar las discrepancias sistemáticas en las comparaciones que implican el límite de Hartree-Fock y las geometrías de equilibrio experimental. Se proporcionan dos comparaciones: la primera (Tabla 27.5) incluye las geometrías de la molécula de hidrógeno, hidruro de litio, metano, amoniaco, agua y fluoruro de hidrógeno, mientras que la segunda (Tabla 27.6)

TABLA 27.6
Distancias de enlace (Å)

Molécula (Enlace)	Límite de Hartree-Fock	Experimento	Δ
Etano ($H_3C–CH_3$)	1.527	1.531	−0.004
Metilamina ($H_3C–NH_2$)	1.453	1.471	−0.018
Metanol ($H_3C–OH$)	1.399	1.421	−0.022
Fluoruro de Metilo ($H_3C–F$)	1.364	1.383	−0.019
Hidrazina ($H_2N–NH_2$)	1.412	1.449	−0.037
Peróxido de hidrógeno (HO–OH)	1.388	1.452	−0.060
Flúor (F–F)	1.330	1.412	−0.082
Eileno ($H_2C=CH_2$)	1.315	1.339	−0.024
Formaldimina ($H_2C=NH$)	1.247	1.273	−0.026
Formaldehido ($H_2C=O$)	1.178	1.205	−0.030
Diimida (HN=NH)	1.209	1.252	−0.043
Oxígeno (O=O)	1.158	1.208	−0.050
Acetileno (HC≡CH)	1.185	1.203	−0.018
Cianuro de hydrógeno (HC≡N)	1.124	1.153	−0.029
Nitrógeno (N≡N)	1.067	1.098	−0.031

incluye las distancias de enlace AB en hidruros con dos átomos pesados, H_mABH_n. Lo más evidente es el hecho de que, salvo el hidruro de litio, todas las distancias de enlace calculadas son más pequeñas que los valores experimentales. En el caso de los enlaces con el hidrógeno, la magnitud del error aumenta con la electronegatividad del átomo pesado. En el caso de los hidruros con dos átomos pesados, el error aumenta sustancialmente cuando están implicados en el enlace dos elementos electronegativos. Así, pese a que los errores en las distancias de enlace de la metilamina, metanol y fluoruro de metilo son bastante pequeños, los de la hidracina, peróxido de hidrógeno y la molécula de flúor son mucho mayores. Es interesante que las magnitudes de los errores son muy similares en los sistemas con enlaces simple, doble y triple.

La razón de esta tendencia —en el límite de Hartree-Fock las distancias de enlace son más cortas que los valores experimentales— así como que el hidruro de litio es una excepción será evidente en la Sección 27.6 cuando examinemos cómo se pueden extender los modelos de Hartree-Fock para tratar la correlación electrónica.

27.4.3 Frecuencias vibracionales

La Tabla 27.7 proporciona unas cuantas comparaciones de las frecuencias de tensión simétrica del límite de Hartree-Fock y la experimental, para moléculas diatómicas y poliatómicas pequeñas (nótese que a las frecuencias medidas experimentalmente se les ha corregido el comportamiento anarmónico para compararlas con las **frecuencias armónicas** calculadas). El error sistemático de las distancias de enlace de equilibrio para los modelos límite de Hartree-Fock —las distancias calculadas son más cortas que las longitudes experimentales— parece ser paralelo al error sistemático de las frecuencias de tensión— esto es, las frecuencias calculadas son mayores que las frecuencias experimentales—. Esto no es extraño: un enlace demasiado corto implica un enlace muy fuerte, lo que se traslada a una frecuencia que es demasiado grande. Nótese, sin embargo, que las energías de disociación de enlace homolíticas, a partir de modelos límite de Hartree-Fock son, realmente, más pequeñas que las experimentales (no mayores), observación que podría implicar que las frecuencias serían más pequeñas (no mayores) que los valores experimentales. La razón de la aparente contradicción es que el modelo de Hartree-Fock no se disocia en el límite apropiado de dos radicales, cuando un enlace se estira.

27.4.4 Momentos dipolares

En la Tabla 27.8 se comparan los momentos eléctricos dipolares de unas cuantas moléculas a partir de cálculos en el límite de Hartree-Fock con los momentos experimentales. Los cálculos reproducen el orden global de los momentos dipolares. Pese a que la muestra es demasiado pequeña para generalizar, los valores calculados son consistentemente mayores que las correspondientes

TABLA 27.7

Frecuencias de tensión simétrica en moléculas diatómicas y poliatómicas pequeñas (cm^{-1})

Molécula	Límite de Hartree-Fock	Experimento	Δ
Fluoruro de litio	927	914	13
Flúor	1224	923	301
Hidruro de litio	1429	1406	23
Monóxido de carbono	2431	2170	261
Nitrógeno	2734	2360	374
Metano	3149	3137	12
Amoniaco	3697	3506	193
Agua	4142	3832	310
Fluoruro de hidrógeno	4490	4139	351
Hidrógeno	4589	4401	188

TABLA 27.8

Momentos eléctricos dipolares (debyes)

Molécula	Límite de Hartree-Fock	Experimento	Δ
Metilamina	1.5	1.31	0.2
Amoniaco	1.7	1.47	0.2
Metanol	1.9	1.70	0.2
Fluoruro de hidrógeno	2.0	1.82	0.2
Fluoruro de metilo	2.2	1.85	0.3
Agua	2.2	1.85	0.3

cantidades experimentales. Esto podría parecer que está encontrado con la noción de que las longitudes de enlace en el límite de Hartree-Fock, de esas mismas moléculas, son más pequeñas que las distancias experimentales (lo que podría implicar que los momentos dipolares serían más pequeños que los valores experimentales). Abordaremos este punto después, en la Sección 27.8.8.

27.5 Modelos teóricos y química de los modelos teóricos

Como discutimos en las secciones precedentes, los modelos límites de Hartree-Fock no proporcionan resultados idénticos a los resultados experimentales. Esto es, desde luego, una consecuencia directa de la aproximación Hartree-Fock, que reemplaza las interacciones instantáneas entre los electrones individuales por interacciones entre un electrón particular y el campo medio creado por los demás electrones. Debido a ello, los electrones están sometidos a los demás en mayor extensión a lo que deberían. Esto da lugar a una sobreestimación de la energía de repulsión electrón–electrón y a una energía total demasiado elevada.

En este punto es instructivo introducir la idea de **modelo teórico**, que es una receta detallada que parte de la ecuación de Schrödinger electrónica y finaliza en un esquema útil, así como la noción de que cualquier modelo teórico dado, necesariamente da lugar a un conjunto de resultados, una **química del modelo teórico**. Al comienzo, podríamos anticipar que cuanto menos severas aproximaciones haga un modelo teórico particular, más próximos estarán sus resultados al experimento. Los términos *modelo teórico y química del modelo teórico* fueron introducidos por Sir John Pople, que recibió el Premio Nobel de Química en 1998 por su trabajo en lograr extender el uso de la Química Cuántica.

Todos los posibles modelos teóricos se pueden ver en el contexto del diagrama bidimensional mostrado en la Figura 27.7. El eje horizontal indica la extensión en la que los movimientos de los electrones son independientes unos de otros o, alternativamente, el grado en el que se tiene en cuenta la correlación electrónica. En el extremo izquierdo están los modelos de Hartree-Fock. El eje vertical designa la base que se usa para representar los orbitales moleculares individuales. En la parte de arriba está la llamada base mínima, que implica el menor número posible de funciones, que se discutirá en la Sección 27.7.1, mientras que en la parte de abajo está la hipotética base completa. El fondo de la columna de los modelos de Hartree-Fock (más a la izquierda) se denomina límite de Hartree-Fock.

Procediendo por las vías de la derecha de la Figura 27.7 (teniendo en cuenta totalmente la correlación electrónica) y siguiendo hacia el fondo de este diagrama (teniendo en cuenta ambas, base completa y correlación electrónica), es funcionalmente equivalente a resolver la ecuación de Schrödinger exactamente —lo cual a veces, como se dijo anteriormente, no se puede realizar—. Nótese, sin embargo, que partiendo de alguna posición del diagrama, esto es, algún nivel de tratamiento de la correlación electrónica y alguna base, si nos movemos hacia abajo y hacia la derecha, no se produce un cambio significativo en la propiedad particular de interés, entonces podemos

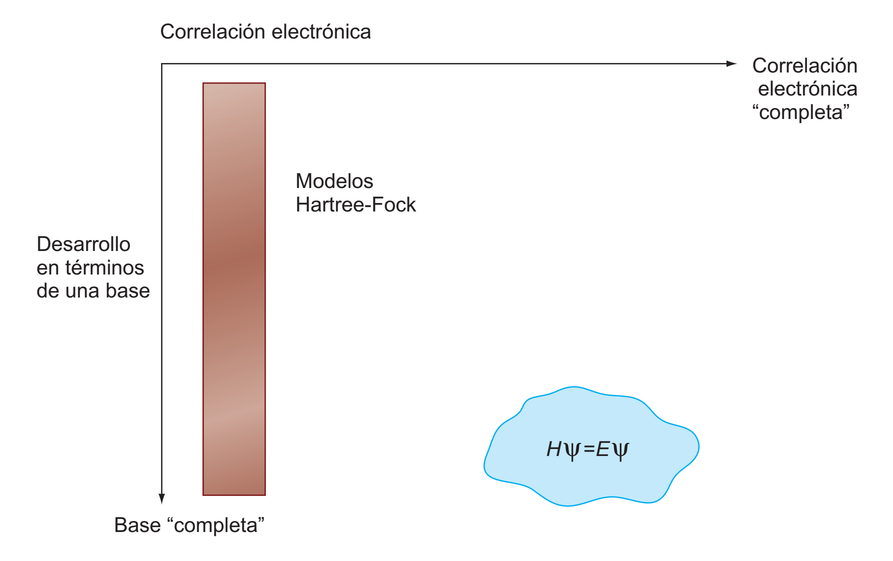


FIGURA 27.7
Los diferentes modelos teóricos se pueden clasificar por el grado en el que se tiene en cuenta la correlación electrónica y por el tamaño de la base usada.

concluir razonablemente que movimientos posteriores tampoco producirían cambios de esta propiedad. En efecto, esto indicaría que se ha alcanzado la solución exacta.

En el grado en que es posible, cualquier modelo teórico satisfará una serie de condiciones. La más importante es que dará lugar a una única energía, entre otras propiedades moleculares, dando solamente la clase y posiciones de los núcleos, el número total de electrones y el número de electrones desapareados. Un modelo no apelará, en modo alguno, a la intuición química. También es importante que, dentro de lo posible, o práctico, la magnitud del error de la energía calculada aumentará aproximadamente en proporción al tamaño molecular, esto es, el modelo será **consistente con el tamaño**. Sólo entonces es razonable anticipar que se pueden describir apropiadamente las energías de reacción. Algo menos importante, pero altamente deseable, es que la energía del modelo representará un límite de la energía exacta, esto es, el modelo será **variacional**. Finalmente, un modelo necesita ser práctico, esto es, capaz de aplicarse no sólo a sistemas muy simples o idealizados, sino también a problemas que son realmente de interés. Si no fuese así, entonces no sería necesario ir más allá de la propia ecuación de Schrödinger.

Los modelos de Hartree-Fock que se han discutido previamente, están bien definidos y dan lugar a propiedades únicas. Son consistentes con el tamaño y variacionales. Lo má importante es que los modelos Hartree-Fock son aplicables realmente a moléculas que contienen desde 50 a 100 átomos. Ya hemos visto que los modelos límite de Hartree-Fock también proporcionan excelentes descripciones de un gran número de observables químicos, entre ellos de los más importantes, geometría de equilibrio y energías de algunas clases de reacciones. Veremos en la Sección 27.8 que en situaciones similares los modelos de Hartree-Fock "prácticos" también triunfan.

27.6 Más allá de la teoría de Hartree-Fock

Discutimos a continuación las mejoras del modelo de Hartree-Fock que tiene como efecto moverse hacia abajo y hacia la derecha en la Figura 27.7. Debido a que estas mejoras aumentan el costo del cálculo, es importante preguntar si son necesarias para un cálculo dado. Esta cuestión se debe responder determinando el grado en el que tiene la precisión deseada el valor del observable de interés. Las Secciones 27.8.1 a 27.8.11 tratan explícitamente esta cuestión para un número de observables importantes, entre ellos, las geometrías de equilibrio, las energías de reacción y los momentos dipolares.

Han recibido mucha atención dos aproximaciones, fundamentalmente diferentes, para ir más allá de la teoría de Hartree-Fock. La primera aumenta la flexibilidad de la

función de onda Hartree-Fock (asociada al estado electrónico fundamental) combinándola con las funciones de onda correspondientes a varios estados excitados. La segunda introduce un término explícito en el Hamiltoniano para tener en cuenta la interdependencia de los movimientos de los electrones.

La solución de las ecuaciones de Roothaan-Hall producen una serie de orbitales moleculares, cada uno de ellos doblemente ocupado[2] y una serie de orbitales moleculares sin ocupar de energía más alta . El número de los orbitales moleculares ocupados es igual a la mitad del número de electrones para moléculas de capa cerrada, mientras que el número de orbitales moleculares desocupados depende de la elección de la base. Típicamente este número es mucho mayor que el número de orbitales moleculares ocupados, y es infinito para el caso hipotético de una base completa. Los orbitales moleculares desocupados no toman parte al establecer la energía de Hartree-Fock ni ninguna de las propiedades del estado fundamental obtenidas a partir de los modelos de Hartree-Fock. Ellos son, sin embargo, la base de los modelos que van más allá de la teoría de Hartree-Fock.

27.6.1 Modelos de interacción de configuraciones

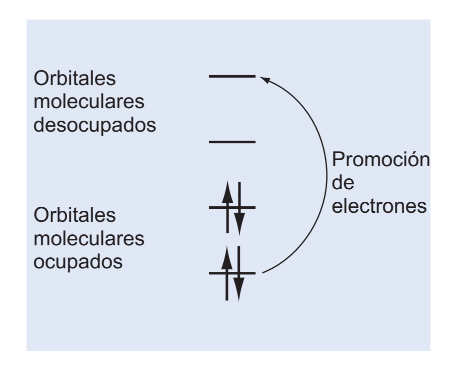


FIGURA 27.8
La promoción de electrones a partir de orbitales moleculares ocupados a desocupados.

Se puede demostrar que en el límite de una base completa, la energía resultante de la combinación lineal óptima para la configuración electrónica del estado fundamental (obtenida a partir de la teoría de Hartree-Fock) y todas las configuraciones posibles de los estados electrónicos excitados, formados por promoción de uno o más electrones a partir de orbitales moleculares ocupados a desocupados, es la misma que resultaría de la solución de la ecuación de Schrödinger polielectrónica completa. En la Figura 27.8 se muestra un ejemplo de esta promoción.

Este resultado, denominado **interacción de configuraciones total**, aunque interesante, no tiene valor práctico, simplemente porque el número de configuraciones electrónicas de estados excitados es infinito. Se pueden producir modelos de interacción de configuraciones prácticos suponiendo primeramente una base finita y restringiendo tras ello el número de configuraciones electrónicas de estados excitados incluidas en la mezcla. Debido a estas dos restricciones, la energía final no es la misma que resultaría de la solución de la ecuación de Schrödinger exacta. Operativamente, lo que se requiere es obtener en primer lugar la función de onda Hartree-Fock y entonces, se escribe una nueva función de onda como suma, cuyo término de cabecera, Ψ_0, es la función de onda Hartree-Fock y los términos restantes, Ψ_s, son las funciones de onda obtenidas a partir de la función de onda Hartree-Fock mediante la promoción de electrones:



$$\Psi = a_0\Psi_0 + \sum_{s>0} a_s\Psi_s \tag{27.29}$$

Los coeficientes lineales desconocidos, a_s, se determinan resolviendo la ecuación (27.30):

$$\sum_s (H_{st} - E_i\delta_{st})a_s = 0 \quad t = 0, 1, 2, \ldots \tag{27.30}$$

donde los elementos matriz vienen dados por

$$H_{st} = \int \ldots \int \Psi_s \hat{H} \Psi_t d\tau_1 d\tau_2 \ldots d\tau_n \tag{27.31}$$

La función de onda de energía más baja, obtenida a partir de la solución de la Ecuación (27.30) corresponde a la energía del estado fundamental electrónico .

Una aproximación que limita el número de promociones de electrones, se denomina **aproximación de core congelado**. En efecto, esto elimina cualquier promoción desde orbitales moleculares que correspondan, esencialmente, a (combinaciones de) los electrones de capa interna o de core. Pese a que la contribución total a la energía que proviene de las promociones de la capa interna no es insignificante, la experiencia sugiere que esta contribución es casi idéntica para el mismo tipo de átomos en diferentes moléculas. Una aproximación más substancial es limitar el número de promociones en base al número total de electrones implicados, esto es, **promociones de un electrón**, **promociones de dos electrones**, y así sucesivamente. La interacción de configuraciones basadas en promociones de un sólo electrón, el denominado **mé-**

[2] Esto es válido para la gran mayoría de las moléculas. Los radicales tienen un orbital ocupado con uno sólo y la molécula de oxígeno tiene dos orbitales moleculares ocupados con uno sólo.

todo CIS, produce una mejora de la energía (Hartree-Fock) o de la función de onda. El procedimiento más simple de usar, que realmente da lugar a una mejora sobre Hartree-Fock se denomina **método CID**, que está restringido a promociones dobles de electrones :

$$\Psi_{CID} = a_0\Psi_0 + \overbrace{\sum_{i<j}\sum^{ocup}\quad\sum_{a<b}\sum^{no\ ocup}}^{orbitales\ moleculares} a_{ij}^{ab}\Psi_{ij}^{ab} \tag{27.32}$$

Una receta algo menos restrictiva, llamada CISD, considera las promociones de electrones simple y doble:

$$\Psi_{CISD} = a_0\Psi_0 + \overbrace{\sum_{i}^{ocup}\quad\sum_{a}^{no\ ocup}}^{orbitales\ moleculares} a_i^a\Psi_i^a + \overbrace{\sum_{i<j}\sum^{ocup}\quad\sum_{a<b}\sum^{no\ ocup}}^{orbitales\ moleculares} a_{ij}^{ab}\Psi_{ij}^{ab} \tag{27.33}$$

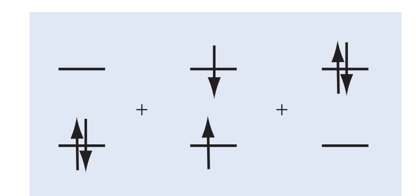


FIGURA 27.9
La descripción CISD del He.

La solución de la Ecuación (27.30) tanto para los métodos CID o CISD es práctica para sistemas razonablemente grandes. Ambos métodos están, obviamente, bien definidos y son variacionales. Sin embargo, ningún método (o cualquier método de interacción de configuraciones limitado) es consistente en tamaño. Esto puede verse fácilmente, considerando la descripción CISD de un sistema de dos electrones, por ejemplo, un átomo de helio, como se muestra en la Figura 27.9, usando sólo dos funciones de base, lo que da lugar a un orbital molecular ocupado y uno desocupado. En este caso la descripción CISD para el átomo aislado es exacta (en los límites de la base), lo que significa que se han considerado explícitamente todas las promociones de electrones posibles. De forma similar, la descripción de dos átomos de helio tratados independientemente es exacta.

Consideremos a continuación el tratamiento correspondiente a CISD de dos átomos de helio juntos pero a separación infinita, como se muestra en la Figura 27.10. Esta descripción no es exacta porque las promociones de tres y cuatro electrones no se han tenido en cuenta. Así, las energías calculadas para dos átomos de helio tratados separadamente y para dos átomos de helio a separación infinita serán diferentes. La consistencia en tamaño es un atributo muy importante para cualquier modelo químico cuántico y su ausencia para cualquier modelo de interacción de configuraciones práctica, le hace mucho menos atractivo que lo que podría ser de otra forma.

27.6.2 Modelos de Møller-Plesset

Las alternativas prácticas, consistentes en tamaño, de los modelos de interacción de configuraciones, son los modelos de Møller-Plesset, en particular, el modelo de Møller-Plesset de segundo orden (MP2). Los modelos Møller-Plesset se basan en el reconocimiento de que, mientras la función de onda Hartree-Fock Ψ_0 y la energía del estado fundamental E_0 son soluciones aproximadas de la ecuación de Schrödinger, son las soluciones exactas de un problema análogo para el Hamiltoniano de Hartree-Fock, $\hat{H}_0$, en lugar del Hamiltoniano exacto, $\hat{H}$. Suponiendo que la función de onda Hartree-Fock Ψ y la energía son, de hecho, muy próximas a la función de onda exacta y a la energía del estado fundamental E, el Hamiltoniano exacto se puede escribir de la siguiente forma:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V} \tag{27.34}$$

En la Ecuación (27.34), $\hat{V}$ es una pequeña perturbación y λ es un parámetro adimensional. Desarrollando la función de onda exacta y la energía en términos de la función de onda de Hartree-Fock y la energía, da lugar a

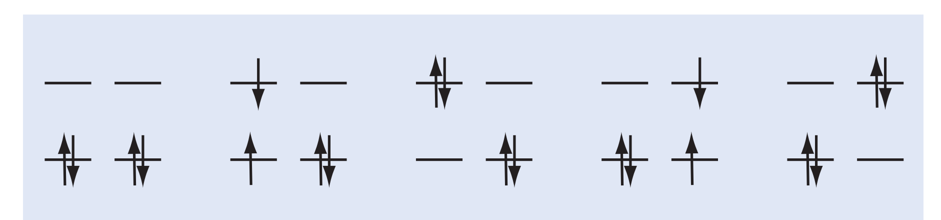


FIGURA 27.10
La descripción CISD del He_2 restringida a promociones de uno y dos electrones.

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \ldots \quad (27.35)$$

$$\Psi = \Psi_0 + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \lambda^3 \Psi^{(3)} + \ldots \quad (27.36)$$

FORMULACIÓN MATEMÁTICA DE LOS MODELOS MØLLER-PLESSET

Sustituyendo los desarrollos de las Ecuaciones (27.34) a (27.36) en la Ecuación de Schrödinger y colectando los términos en λ^n tenemos

$$\hat{H}_0 \Psi_0 = E^{(0)} \Psi_0 \quad (27.37a)$$

$$\hat{H}_0 \Psi^{(1)} + \hat{V} \Psi_0 = E^{(0)} \Psi^{(1)} + E^{(1)} \Psi_0 \quad (27.37b)$$

$$\hat{H}_0 \Psi^{(2)} + \hat{V} \Psi^{(1)} = E^{(0)} \Psi^{(2)} + E^{(1)} \Psi^{(1)} + E^{(2)} \Psi_0 \quad (27.37c)$$

$$\ldots$$

Multiplicando cada una de las ecuaciones (27.37c) por Ψ_0 e integrando en todo el espacio, da lugar a la siguiente expresión para la energía de orden n (MPn):

$$E^{(0)} = \int \ldots \int \Psi_0 \hat{H}_0 \Psi_0 d\tau_1 d\tau_2 \ldots d\tau_n \quad (27.38a)$$

$$E^{(1)} = \int \ldots \int \Psi_0 \hat{V} \Psi_0 d\tau_1 d\tau_2 \ldots d\tau_n \quad (27.38b)$$

$$E^{(2)} = \int \ldots \int \Psi_0 \hat{H}_0 \Psi^{(1)} d\tau_1 d\tau_2 \ldots d\tau_n \quad (27.38c)$$

$$\ldots$$

En este marco, la energía Hartree-Fock es la suma de las energías de orden cero y primer orden de Møller-Plesset:

$$E^{(0)} + E^{(1)} = \int \ldots \int \Psi_0 (\hat{H}_0 + \hat{V}) \Psi^{(1)} d\tau_1 d\tau_2 \ldots d\tau_n \quad (27.39)$$

La primera corrección, $E^{(2)}$ se puede escribir como sigue:

$$E^{(2)} = \overbrace{\sum_{i<j}^{ocup} \sum \quad \sum_{a<b}^{no\ ocup} \sum}^{orbitales\ moleculares} \frac{\left[(ij \| ab)\right]^2}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j)} \quad (27.40)$$

donde ε_i y ε_j son energías de los orbitales moleculares ocupados, y ε_a y ε_b son energías de los orbitales moleculares desocupados. Las integrales $(ij \| ab)$ para los orbitales moleculares llenos (i y j) y vacíos (a y b) dan cuenta de los cambios en las interacciones electrón–electrón como resultado de la promoción de electrones,

$$(ij \| ab) = (ij | ab) - (ib | ja) \quad (27.41)$$

en los que las integrales $(ij \mid ab)$ y $(ib \mid ja)$ implican a los orbitales moleculares en lugar de las funciones de base, por ejemplo,

$$(ij | ab) = \int \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_a(\mathbf{r}_1) \left[\frac{1}{r_{12}}\right] \psi_j(\mathbf{r}_2) \psi_b(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (27.42)$$

Las dos integrales están relacionadas por una simple transformación,

$$(ij | ab) = \overbrace{\sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma}}^{funciones\ de\ base} c_{\mu i} c_{\nu j} c_{\lambda a} c_{\sigma b} (\mu\nu | \lambda\sigma) \quad (27.43)$$

donde $(\mu\nu | \lambda\sigma)$ vienen dadas por la Ecuación (27.28).

El modelo MP2 está bien definido y da lugar a resultados únicos. Como se dijo previamente, MP2 es consistente en tamaño, pese (a diferencia de los modelos de interacción de configuraciones) a que no es variacional. Por tanto, la energía calculada puede ser menor que el valor exacto.

27.6.3 Modelos del funcional de la densidad

La segunda aproximación para ir más allá del modelo Hartree-Fock, se conoce comúnmente como **teoría del funcional de la densidad**. Se basa en la disponibilidad de una solución exacta para un problema polielectrónico idealizado, específicamente un gas de electrones de densidad uniforme. La parte de esta solución que tiene solamente la contribución del intercambio y la correlación se extrae y se incorpora directamente en un formalismo SCF como el formalismo Hartree-Fock. Debido a que los nuevos términos de intercambio y correlación provienen de problemas idealizados, los modelos del funcional de la densidad, a diferencia de los modelos de interacción de configuraciones y de Møller-Plesset, no tienen por límite la solución exacta de la ecuación de Schrödinger. En cierto sentido, son empíricos en tanto en cuanto incorporan datos externos (la forma de la solución del problema idealizado). Lo que aportan los modelos del funcional de la densidad, que es de gran interés, es su significativamente menor coste de computación que los modelos de interacción de configuraciones y de Møller-Plesset. Por este descubrimiento, liderando el desarrollo de modelos prácticos del funcional de la densidad, Walter Kohn fue premiado con el Premio Nobel de Química en 1998.

La energía Hartree-Fock se puede escribir como una suma de la energía cinética, E_T, la energía potencial electrón–núcleo, E_V y la de Coulomb, E_J y de intercambio, E_K, que componen la energía de interacción electrón-electrón:

$$E^{HF} = E_T + E_V + E_J + E_K \tag{27.44}$$

Los tres primeros términos los dejamos directamente para los modelos del funcional de la densidad, mientras que la energía de intercambio Hartree-Fock se reemplaza por la llamada energía de intercambio/correlación, E_{XC}, cuya forma proviene de la solución del problema del gas de electrones idealizado:

$$E^{DFT} = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \tag{27.45}$$

Excepto E_T, todas las componentes dependen de la densidad de electrones total, $\rho(r)$:

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i}^{orbitales} \left|\psi_i(\mathbf{r})\right|^2 \tag{27.46}$$

Los ψ_i son orbitales, análogos estrictamente a los orbitales moleculares de Hartree-Fock.

FORMULACIÓN MATEMÁTICA DE LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

En una base finita (análoga a la aproximación LCAO de los modelos de Hartree-Fock), los componentes de la energía del funcional de la densidad, E^{DFT}, se pueden escribir como sigue:

$$E_T = \sum_{\mu}^{funciones\ de\ base} \sum_{\nu} \int \phi_\mu(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2 e^2}{2m_e} \nabla^2 \right] \phi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{27.47}$$

$$E_V = \sum_{\mu}^{funciones\ de\ base} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \sum_{A}^{núcleos} \int \phi_\mu(\mathbf{r}) \left[-\frac{Z_A e^2}{4\pi\varepsilon_0 \left|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A\right|} \right] \phi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{27.48}$$

$$E_J = \frac{1}{2} \sum_{\mu}^{funciones\ de\ base} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) \tag{27.49}$$

$$E_{XC} = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}) \ldots) d\mathbf{r} \tag{27.50}$$

donde Z es la carga nuclear, $\left|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A\right|$ es la distancia entre el núcleo y el electrón, $\mathbf{P}$ es la matriz densidad [Ecuación (27.27)] y $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ son integrales bielectrónicas [Ecuación (27.28)]. $f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}), \ldots)$ es la llamada funcional de intercambio / correlación, que depende de la densidad electrónica. En la forma más simple de la teoría, se obtiene ajustando la densidad resultante del problema del gas de electrones idealizado a una función. Se obtienen mejores modelos a partir del ajuste del gradiente

de la densidad. Minimizando E^{DFT} con respecto a los coeficientes orbitales desconocidos se obtiene un conjunto de ecuaciones matriciales, las ecuaciones de Kohn-Sham, análogas a las ecuaciones de Roothaan-Hall [Ecuación (27.22)]:

$$\mathbf{Fc} = \varepsilon\mathbf{Sc} \tag{27.51}$$

Aquí los elementos de la matriz de Fock están dados por

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + J_{\mu\nu} - F_{\mu\nu}^{XC} \tag{27.52}$$

y se definen análogamente a las Ecuaciones (27.25) y (27.26), respectivamente y $\mathbf{F}^{XC}$ es la parte de intercambio/correlación, cuya forma depende del funcional concreto de intercambio/correlación que se use. Nótese que la sustitución de intercambio de Hartree-Fock, $\mathbf{K}$, en $\mathbf{F}^{XC}$ da lugar a las ecuaciones de Roothaan-Hall.

Los modelos del funcional de la densidad están bien definidos y dan lugar a resultados únicos. Son consistentes en tamaño, pero no variacionales. Nótese que si se conoce el funcional exacto de intercambio/correlación para el problema que manejamos (en lugar de solamente el problema del gas polielectrónico idealizado), entonces la aproximación del funcional de la densidad será exacto. Pese a que se dearrollan mejores formas de tales funcionales constantemente, en el presente no hay una forma sistemática de mejorar el funcional para alcanzar un nivel arbitrario de precisión.

27.6.4 Vistazo a los modelos quimico cuánticos

En la Figura 27.11 se da un vistazo a los modelos quimicocuánticos, partiendo de la ecuación Schrödinger e incluyendo los modelos de Hartree-Fock, interacción de configuraciones, modelos de Møller-Plesset y los modelos del funcional de la densidad.

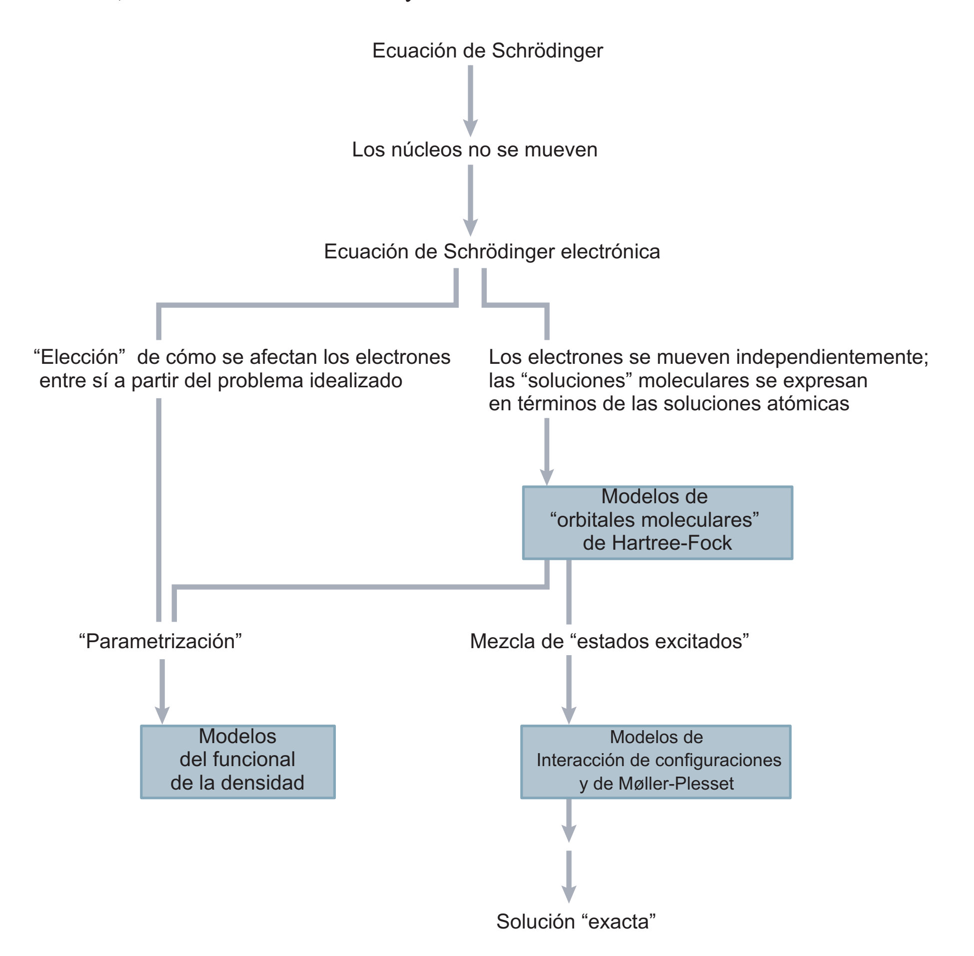


FIGURA 27.11
Diagrama esquemático mostrando cómo se relacionan entre sí los modelos quimicocuánticos.

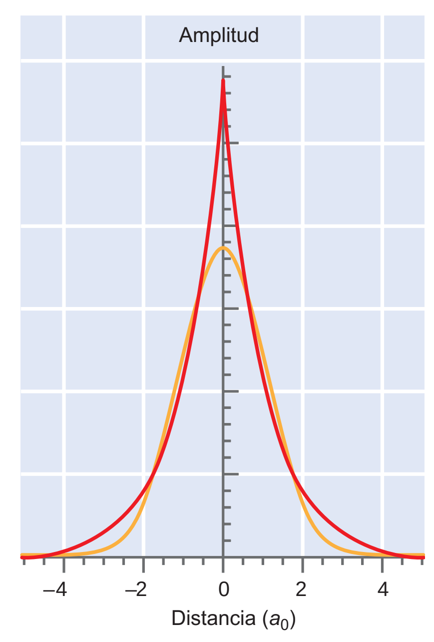


FIGURA 27.12
Se compara un corte a través del OA 1*s* del átomo de hidrógeno (curva roja) con una única función gausiana (curva naranja). Nótese que el OA tiene una cúspide en el núcleo, mientras que la función gausiana tiene una pendiente cero en el núcleo. Nótese también, que la función gausiana cae más rápidamente con la distancia, debido a la dependencia con r^2 del exponente .

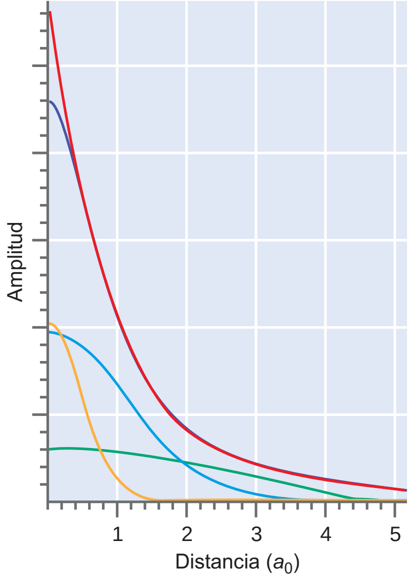


FIGURA 27.13
Un OA 1*s* del átomo de hidrógeno (curva roja) se puede ajustar con tres funciones gausianas con diferentes valores de α en verde, amarillo y azulado. Ambos valores, α y los coeficientes que multiplican a las funciones gausianas se optimizan en la función mejor ajustada, mostrada en azul.

27.7 Base gausiana

La aproximación LCAO requiere el uso de una base constituida por un número finito de funciones bien definidas centradas en cada átomo. La elección obvia de las funciones es la que las hace corresponder muy aproximadamente con las soluciones exactas del átomo de hidrógeno, esto es, un polinomio en coordenadas cartesianas multiplicado por una exponencial en *r*. Sin embargo, el uso de estas funciones no es efectivo en costo y muy pronto se llevaron a cabo cálculos numéricos usando **orbitales de Slater** sin nodos (STO), definidos por

$$\phi(r,\theta,\phi) = \frac{(2\zeta/a_0)^{n+1/2}}{\left[(2n)!\right]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\zeta r/a_0} Y_l^m(\theta,\phi) \tag{27.53}$$

Los símbolos n, m y l denotan los números cuánticos usuales y ζ es la carga nuclear efectiva. El uso de estas, así llamadas funciones de Slater, entretuvo mucho en los años que siguieron inmediatamente a la introducción de las ecuaciones de Roothaan-Hall, pero pronto se abandonaron debido a que daba lugar a integrales que eran difíciles, sino imposible, de evaluar analíticamente. El trabajo posterior demostró que además el costo de los cálculos se reducía, si se desarrollaban los OA en términos de **funciones gausianas**, que tienen la forma

$$g_{ijk}(r) = N\, x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2} \tag{27.54}$$

En esta ecuación, x, y y z son las coordenadas de posición medidas a partir de los núcleos de un átomo; i, j y k son enteros nonegativos y α es un exponente orbital. Una función tipo s (gausiana de orden cero) se genera haciendo $i = j = k = 0$; una función tipo p (gausiana de primer orden) se genera siuno de i, j y k vale 1 y los dos restantes son 0; una función tipo d (gausiana de segundo orden) se genera mediante las combinaciones que dan $i + j + k = 2$. Nótese que esta receta da lugar a seis en lugar de cinco funciones tipo d, pero las combinaciones apropiadas de estas seis funciones dan las cinco funciones usuales tipo d y una sexta función que tiene simetría s.

Las funciones gausianas dan lugar a integrales que son fácilmente evaluables. Con la excepción de los llamados modelos semiempíricos, que realmente no obligan a la evaluación de gran número de integrales difíciles, ahora todos los modelos quimicocuánticos hacen uso de funciones gausianas.

Dada la diferente dependencia radial de las funciones STO y gausianas, no es obvio a primera vista que las funciones gausianas sean elecciones apropiadas para los OA. La Figura 27.12 muestra una comparación de las dos formas funcionales. La solución de este problema es aproximar los STO por una combinación lineal de funciones gausianas que tengan valores α diferentes, en lugar de mediante una simple función gausiana. Por ejemplo, en la Figura 27.13 se muestra un mejor ajuste a un STO tipo 1*s*. Podemos ver que, pese a que la región cercana al núcleo no se ajusta bien, en la región de enlace más allá de 0.5 a_0, el ajuste es muy bueno. El ajuste cerca del núcleo se puede mejorar usando más funciones gausianas.

En la práctica, para proporcionar un mejor ajuste a un OA en lugar de tomar funciones gausianas individuales como miembros de la base, se construye una combinación lineal normalizada de funciones gausianas con coeficientes fijos. El valor de cada coeficiente se optimiza bien buscando un mínimo de las energías atómicas o bien comparando los resultados calculados y los experimentales para moléculas "representativas". Estas combinaciones lineales se llaman funciones contraídas. Las **funciones contraídas** llegan a ser los elementos de la base. Pese a que los coeficientes de las funciones contraídas son fijos, los coeficientes c_{ij} de la Ecuación (27.21) son variables y se optimizan en la resolución de la ecuación de Schrödinger.

27.7.1 Base mínima

Pese a que no hay límite en el número de funciones que se pueden situar en un átomo, hay un número mínimo. El número mínimo es el número de funciones requeridas para albergar a todos los electrones del átomo, manteniento su naturaleza esférica global. Esta representación más simple o base mínima implica una función única (1*s*) para el hidrógeno y el helio, una serie de cinco funciones (1*s*, 2*s*, 2p_x, 2p_y, 2p_z) desde el litio al

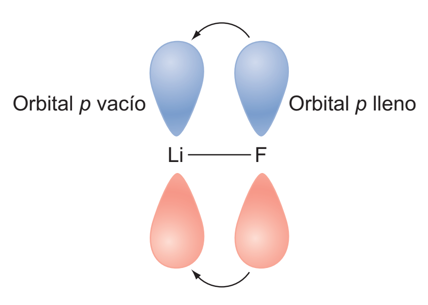


FIGURA 27.14
Es necesario incluir los orbitales $2p$ en la base del Li para permitir un enlace cedido.

neón y un conjunto de nueve funciones ($1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, $3s$, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$) desde el sodio al argón. Nótese que pese a que las funciones $2p$ no están ocupadas en los átomos de litio o de berilio (y las funciones $3p$ no están ocupadas en los átomos de sodio o magnesio), es necesario proporcionar descripciones apropiadas del enlace en los sistemas moleculares. Por ejemplo, el enlace en una molécula tal como el fluoruro de litio implica la donación de un par de electrones del flúor a un orbital vacío apropiado (tipo p) del litio (enlace cedido) como se muestra en la Figura 27.14.

De las bases mínimas que se han ideado, quizás la más ampliamente usada y extensamente documentada es la **base STO-3G**. Aquí, cada una de las funciones de la base se desarrollan en términos de tres funciones gausianas, donde los valores de los exponentes y los coeficientes lineales se han determinado por mínimos cuadrados como los mejores ajustes a las funciones tipo Slater (exponenciales).

La base STO-3G y todas las bases mínimas tienen dos defectos obvios: el primero es que todas las funciones de la base son bien esféricas en sí mismas o van en series que, cuando se toman conjuntamente describen una esfera. Esto significa que los átomos con entornos moleculares esféricos o casi esféricos estarán mejor descritos que los átomos con entornos no esféricos. Esto sugiere que las comparaciones entre diferentes moléculas estarán predispuestas a favor de aquellas que incorporan mayor número de átomos esféricos. El segundo problema deriva del hecho de que las funciones de la base están centradas en los átomos. Esto restringe su capacidad de describir las distribuciones electrónicas entre los núcleos, que son un elemento crítico del enlace químico. La base mínima tal como la STO-3G es principalmente de interés histórico y ha sido reemplazada en los cálculos prácticos por bases de valencia desdoblada y bases de polarización, que se han formulado para soslayar estos dos defectos. Estas bases se discutirán en las dos siguientes subsecciones.

27.7.2 Bases de valencia desdoblada

El primer defecto de una base mínima, a saber, una predisposición a los átomos con entornos esféricos, puede abordarse proporcionando dos conjuntos de funciones base de valencia: una serie interna, que se mantiene más compacta que una serie externa que se mantiene más suelta. El proceso iterativo da lugar a la solución de las ecuaciones de Roothaan-Hall ajustadas al balance de las dos partes, independientemente para las tres direcciones cartesianas, ajustando los coeficientes de los orbitales moleculares individuales. Por ejemplo, la apropiada combinación lineal para producir un orbital molecular adecuado para el enlace σ podría implicar un coeficiente grande ($\sigma_{interno}$) multiplicando a la función base interna (en la dirección σ) y un pequeño coeficiente ($\sigma_{externo}$) multiplicando a la función base externa, mientras que para producir un orbital molecular adecuado para el enlace π podría implicar a un coeficiente pequeño ($\pi_{interno}$) multiplicando a las funciones de base internas y un coeficiente grande ($\pi_{externo}$) multiplicando a la función base externa, como se muestra en la Figura 27.15. El hecho de que las tres direcciones cartesianas se traten cada una independiente de las demás significa que el átomo (en la molécula) puede ser no esférico.

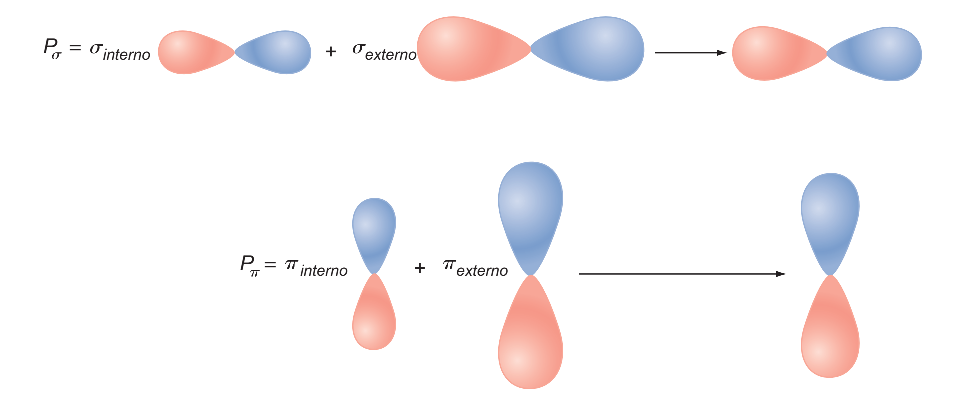
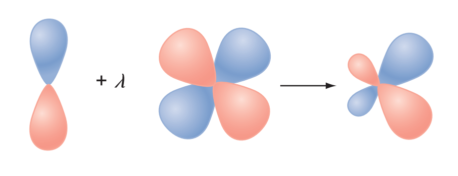


FIGURA 27.15
Una base de valencia desdoblada proporciona una forma de permitir que la distribución electrónica en torno a un átomo sea no esférica.

Una **base de valencia desdoblada** representa los orbitales atómicos de core por una serie de funciones y los orbitales atómicos de valencia por dos series de funciones, $1s$, $2s^i$, $2p_x^{\,i}$, $2p_y^{\,i}$, $2p_z^{\,i}$, $2s^o$, $2p_x^{\,o}$, $2p_y^{\,o}$, $2p_z^{\,o}$ desde el litio al neón y $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, $3s^i$, $3p_x^{\,i}$, $3p_y^{\,i}$, $3p_z^{\,i}$, $3s^o$, $3p_x^{\,o}$, $3p_y^{\,o}$, $3p_z^{\,o}$ desde el sodio al argón. Nótese que las funciones de valencia $2s$ ($3s$) se desdoblan también en componentes interna y externa y que los átomos de hidrógeno también se representan por funciones de valencia ($1s$) interna y externa. Entre las bases de valencia desdoblada más simples están las 3-21G y 6-31G . Cada orbital de core atómico de la base 3-21G se desarrolla en términos de tres gausianas, mientras que las funciones de base que representan las componentes interna y externa de los orbitales atómicos de valencia se desarrollan en términos de dos y una gausiana, respectivamente. La base 6-31G está construida de forma similar, con orbitales de core representados en términos de seis gausianas y orbitales de valencia desdoblados en tres y una componente gausiana. Los coeficientes del desarrollo y los exponentes gausianos de las bases 3-21G y 6-31G se han determinado por minimización de la energía Hartree-Fock de los estados atómicos fundamentales.

27.7.3 Bases de polarización

El segundo defecto de una base mínima (o desdoblada), a saber, que las funciones de base están centradas en los átomos en lugar de entre los átomos, se puede abordar proporcionando funciones tipo d a los elementos del grupo principal (donde los orbitales de valencia son del tipo s y p) y (opcionalmente) funciones tipo p para el hidrógeno (donde el orbital de valencia es del tipo s). Esto permite desplazar las distribuciones electrónicas más lejos de las posiciones nucleares, como se describe en la Figura 27.16.



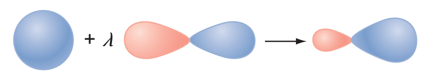


FIGURA 27.16
Las funciones de polarización desplazan el centro de la distribución electrónica a la región de enlace entre los átomos.

La inclusión de **funciones de polarización** se puede considerar bien en términos de orbitales híbridos, por ejemplo híbridos pd y sp o, alternativamente, en términos de un desarrollo en serie de Taylor de una función (las funciones d son las primeras derivadas de las funciones p y las funciones p son las primeras derivadas de las funciones s). Pese a que la primera forma de pensar es muy familiar para los químicos (híbridos de Pauling), la segunda ofrece la ventaja de saber qué pasos podrían tomarse a continuación para efectuar una mejora posterior, esto es, añadiendo la derivadas segunda, tercera y así sucesivamente.

Entre las bases de polarización más simples está la 6-31G*, construida a partir de la 6-31G añadiendo una serie de funciones de polarización tipo d expresadas en términos de una única gausiana para cada átomo pesado (no hidrógeno). En el caso de 6-31G* se añaden una serie de seis gausianas de segundo orden. Los exponentes de las gausianas para las funciones de polarización se han elegido para dar las energías más bajas de moléculas representativas. La polarización de los orbitales s de los átomos de hidrógeno es necesaria para una descripción precisa del enlace en muchos sistemas (particularmente aquellos en los que el hidrógeno es un átomo puente). La base 6-31G** es idéntica a la 6-31G*, excepto en que también proporciona funciones de polarización tipo p para el hidrógeno.

27.7.4 Incorporación de funciones difusas a la base

Los cálculos que implican aniones, por ejemplo cálculos de la acidez absoluta y cálculos de moléculas en estados excitados y espectros de absorción UV, a menudo plantean problemas especiales. Esto es debido a que los electrones de energía más elevada de tales especies sólo se pueden perder asociados a átomos específicos (o pares de átomos). En estas situaciones, puede ser preciso suplementar la base con **funciones difusas,** tipo s y tipo p, en los átomos pesados (no hidrógeno) y se designa con un signo más, como 6-31+G* y 6-31+G**. También puede ser deseable proporcionar hidrógenos con funciones tipo s difusas (designadas mediante dos signos + como en 6-31++G* y 6-31++G**).

27.8 Selección de un modelo teórico

Por ahora, al lector le parecerá que hay disponibles modelos muy diferentes y útiles para describir la geometría molecular, energías de reacción y otras propiedades. Todos esos modelos, en último término provienen de la ecuación de Schrödinger electrónica y difieren cada uno de los demás en la forma en la que tratan la correlación electrónica y en la natu-

raleza de la base atómica. Cada combinación distinta (modelo teórico) da lugar a un esquema con sus propias características particulares (química del modelo teórico).

Los modelos Hartree-Fock se pueden ver como el modelo padre en que la correlación electrónica se trata de la forma más simple posible, en efecto, reemplazando las interacciones instantáneas electrón–electrón por interacciones medias. A pesar de su simplicidad, los modelos Hartree-Fock han probado haber triunfado en un gran número de situaciones y siguen siendo el soporte de la Química Computacional.

Como discutimos anteriormente, los **modelos correlacionados** se pueden dividir en dos categorías: modelos del funcional de la densidad, que proporcionan un término empírico explícito en el Hamiltoniano para dar cuenta de la correlación electrónica y los modelos de interacción de configuraciones y de Møller-Plesset, que parten de la descripción de Hartree-Fock y mezclan óptimamente las funciones de onda correspondientes al estado fundamental y a varios estados excitados. Cada uno de estos modelos exhiben sus propias características particulares.

Desde luego, no es probable que un modelo teórico único sea ideal para todas las aplicaciones. Se ha hecho mucho esfuerzo para definir los límites de los diferentes modelos juzgando el grado de éxito y los escollos de cada uno. Más simplemente, el éxito depende de la capacidad de un modelo para reproducir consistentemente los datos conocidos (experimentales). Esto supone que hay disponibles datos experimentales fiables o, al menos, que se han cuantificado los errores de los datos. Estos incluyen datos sobre las geometrías y conformaciones (formas) de las moléculas estables, las entalpías de las reacciones químicas (Termodinámica) y sobre propiedades como las frecuencias vibracionales (espectros infrarrojos) y momentos dipolares. Los modelos mecanocuánticos pueden también aplicarse a moléculas de elevada energía (intermedios reactivos) paro los que pueden ser difíciles de obtener datos fiables experimentales y para estados de transición, que incluso no pueden ser observados directamente y mucho menos caracterizados. Pese a que no hay disponibles estructuras experimentales del estado de transición con las que comparar los resultados de los cálculos, se pueden interpretar los datos cinéticos experimentales para proporcionar información sobre las energías de activación. Como alternativa, en su lugar pueden compararse las geometrías del estado de transición con los resultados de los cálculos quimicocuánticos de alto nivel.

El éxito de un modelo químico cuántico no es absoluto. Las diferentes propiedades y ciertamente los distintos problemas pueden requerir niveles de confianza diferentes para ser realmente de valor. Ninguno ha triunfado suficientemente. Un modelo puede necesitar también ser práctico para el trabajo manual. Es preciso tener en cuenta la naturaleza y tamaño del sistema, así como los recursos computacionales disponibles y la experiencia y paciencia de los que lo practican. Los modelos prácticos usualmente comparten una característica en común, el que no es probable que sean los mejores tratamientos posibles que se han formulado. El compromiso es, casi siempre, una componente esencial de la selección del modelo.

Bastante extrañamente, el principal problema abordado por aquellos que quieren aplicar la computación a investigar en química, no es la falta de modelos adecuados, sino el exceso de modelos. Muy sencillamente, hay demasiadas elecciones posibles. Con este espíritu, la consideración desde ahora estará limitada a cuatro modelos teóricos: los modelos Hartree-Fock con valencia desdoblada 3-21G y bases polarizadas 6-31G*, el modelo del funcional de la densidad B3LYP/6-31G*, y el modelo MP2/6-31G*. Pese a que todos estos modelos se pueden aplicar rutinariamente a moléculas de considerable tamaño, difieren en dos órdenes de magnitud en el tiempo de computador que requieren. Así, es muy importante saber donde los modelos que consumen menos tiempo ejecutan satisfactoriamente y dónde son necesarios los modelos que consumen más tiempo. Nótese que pese a que esta serie de modelos se ha aplicado con éxito a un amplio rango de problemas químicos, algunos problemas pueden requerir modelos del más alto nivel (más precisos y que consumen más tiempo).

Es difícil cuantificar el tiempo de computación total de un cálculo, debido a que depende no sólo del sistema específico y el trabajo manual, sino también de la sofisticación del programa de computador y la experiencia de los usuarios. Para moléculas orgánicas de tamaño moderado (digamos, 10 átomos diferentes de H), los modelos HF/6-31G*, B3LYP/6-31G* y MP2/6-31G* es de esperar que exhiban tiempos de computación global en una ratio de aproximadamente1:1.5:10. El modelo HF/3-21G requerirá entre un tercio y la mitad del tiempo de computación requerido por el correspondiente modelo HF/6-31G*, mientras el tiempo de computación de Hartree-Fock, los modelos B3LYP y MP2 con bases mayores que 6-31G* aumentan aproximadamente con el cubo

(HF y B3LYP) y la quinta potencia (MP2) del número total de funciones de base. Las optimizaciones de la geometría y los cálculos de la frecuencia consumen típicamente un orden de magnitud más de tiempo que los cálculos de energía y la ratio se incrementa con el aumento de complejidad (número de variables geométricas independientes) del sistema. Las optimizaciones de la geometría del estado de transición consumen, probablemente, más tiempo incluso que las optimizaciones de la geometría de equilibrio, debido principalmente a la deficiente elección inicial de la geometría.

En esta discusión sólo se examinan unas cuantas propiedades calculadas: distancias de enlace de equilibrio, energías de reacción, diferencias de energía conformacional y momentos dipolares. Las comparaciones entre los resultados de los cálculos y los datos experimentales son pocas para cada uno de ellos, pero suficientes para establecer tendencias significativas.

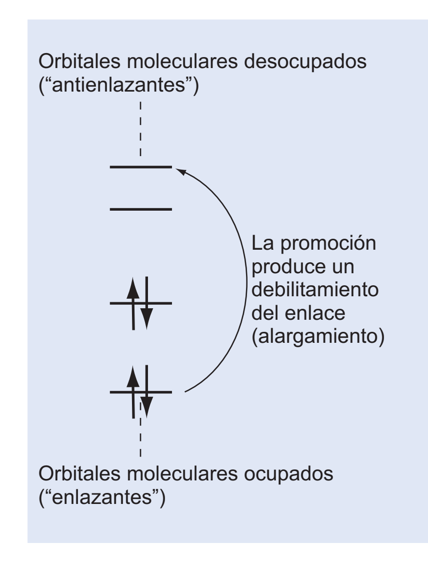


FIGURA 27.17
La promoción de electrones a orbitales sin llenar reduce la fuerza de enlace y da lugar a un alargamiento del enlace.

27.8.1 Distancias de enlace de equilibrio

En la Tabla 27.9 se da una comparación de las distancias de enlace carbono–carbono, calculadas y determinadas experimentalmente para hidrocarburos. Mientras los errores en las distancias de enlace medidas, son típicamente del orden de ±0.02 Å, los datos experimentales de los hidrocarburos y otras moléculas pequeñas presentadas aquí son mejores y las comparaciones con los resultados de los cálculos son significativas hasta 0.01 Å. En términos del error absoluto medio, los cuatro modelos funcionan admirablemente. Los modelos B3LYP/6-31G* y MP2/6-31G* funcionan mejor que los dos modelos de Hartree-Fock, debido en mayor medida a errores sistemáticos considerables en las longitudes de los dobles enlaces carbono–carbono. Con una excepción, las longitudes de los dobles enlaces de Hartree-Fock son más cortas que las distancias experimentales. Esto se racionaliza fácilmente: el tratamiento de la correlación electrónica (por ejemplo, en el modelo MP2) implica la promoción de los electrones de los orbitales moleculares ocupados (en la función de onda Hartree-Fock) a los orbitales moleculares desocupados; debido a que los orbitales moleculares ocupados son (generalmente) de carácter netamente enlazante y debido a que los orbitales moleculares desocupados son (generalmente) de carácter netamente antienlazante, cualquier promoción producirá un debilitamiento del enlace (alargamiento) como se ilustra en la Figura 27.17. Esto a su vez sugiere que las longitudes de enlace a partir de los modelos límite de Hartree-Fock son necesariamente más cortos que los valores exactos. Aparentemente, los modelos de Hartree-Fock con las bases 3-21G y 6-31G* están bastante más cercanos al límite de este comportamiento, según se puede ver.

TABLA 27.9
Distancias de enlace en hidrocarburos (Å)

		Hartree-Fock		B3LYP	MP2	
Enlace	**Hidrocarburo**	**3-21G**	**6-31G***	**6-31G***	**6-31G***	**Experimento**
C–C	But-1-ino-3-eno	1.432	1.439	1.424	1.429	1.431
	Propino	1.466	1.468	1.461	1.463	1.459
	1,3-Butadieno	1.479	1.467	1.458	1.458	1.483
	Propeno	1.510	1.503	1.502	1.499	1.501
	Ciclopropano	1.513	1.497	1.509	1.504	1.510
	Propano	1.541	1.528	1.532	1.526	1.526
	Ciclobutano	1.543	1.548	1.553	1.545	1.548
C=C	Ciclopropeno	1.282	1.276	1.295	1.303	1.300
	Aleno	1.292	1.296	1.307	1.313	1.308
	Propeno	1.316	1.318	1.333	1.338	1.318
	Ciclobuteno	1.326	1.322	1.341	1.347	1.332
	But-1-ino-eno	1.320	1.322	1.341	1.344	1.341
	1,3-Butadieno	1.320	1.323	1.340	1.344	1.345
	Ciclopentadieno	1.329	1.329	1.349	1.354	1.345
Error absoluto medio		0.011	0.011	0.006	0.007	—

TABLA 27.10

Distancias de enlace en moléculas con heteroátomos (Å)

		Hartree-Fock		B3LYP	MP2	
Enlace	Hidrocarburo	3-21G	6-31G*	6-31G*	6-31G*	Experimento
C–N	Formamida	1.351	1.349	1.362	1.362	1.376
	Metil isocianuro	1.432	1.421	1.420	1.426	1.424
	Trimetilamina	1.471	1.445	1.456	1.455	1.451
	Aziridina	1.490	1.448	1.473	1.474	1.475
	Nitrometano	1.497	1.481	1.499	1.488	1.489
C– O	Acido fórmico	1.350	1.323	1.347	1.352	1.343
	Furano	1.377	1.344	1.364	1.367	1.362
	Dimetil éter	1.435	1.392	1.410	1.416	1.410
	Oxirano	1.470	1.401	1.430	1.439	1.436
	Error absoluto medio	0.017	0.018	0.005	0.005	—

Consistente con esta interpretación, las longitudes de los dobles enlaces B3LYP/6-31G* y MP2/6-31G* no muestran una tendencia sistemática y son tanto más pequeñas como más grandes que los valores experimentales.

Se pueden hacer comentarios similares mirando las distancias de enlace CN y CO (Tabla 27.10). En términos del error absoluto medio, la eficacia de los modelos B3LYP/6-31G* y MP2/6-31G*es similar a la previamente obtenida para los enlaces CC en hidrocarburos, pero los dos modelos Hartree-Fock no van tan bien. Nótese que pese a que las distancias de enlace del modelo HF/6-31G* son siempre más pequeñas que los valores medidos, de acuerdo con la descripción presentada para los hidrocarburos, las longitudes de enlace HF/3-21G no muestran esa tendencia. En este caso parece que la base 3-21G no es suficientemente grande para reflejar muy de cerca el límite de Hartree-Fock. Las mayores distancias de enlace obtenidas con los modelos B3LYP/6-31G* y MP2/6-31G* son, realmente, ligeramente mayores que las distancias experimentales. (La longitud del enlace CN en la formamida es la única excepción significativa.) El alargamiento del enlace del modelo Hartree-Fock correspondiente (base 6-31G*) es una consecuencia directa del tratamiento de la correlación electrónica.

En resumen, los cuatro modelos dan cuenta de longitudes de enlace plausibles. Comentarios similares se aplican, también, a los ángulos de enlace y más en general a las estructuras de moléculas grandes.

27.8.2 Obtención de las geometrías de equilibrio

Como detallamos al comienzo de este Capítulo, una estructura de equilibrio es un punto de una superficie de energía potencial multidimensional para la que son cero todas las primeras derivadas de la energía con respecto a las coordenadas geométricas individuales y para la que la representación diagonal de la matriz de derivadas segundas de la energía, tiene todos los elementos positivos. En términos simples, una estructura de equilibrio corresponde al fondo de un pozo en la superficie de energía potencial global.

No todas las estructuras de equilibrio corresponden (cinéticamente) a moléculas estables, lo quesignifica que no todas las estructuras de equilibrio corresponden a moléculas detectables (sea sólo caracterizables). La estabilidad también implica que el pozo es suficientemente profundo para excluir que la molécula se transforme en otras moléculas. Las estructuras de equilibrio que, sin duda, existen, pero no se pueden detectar fácilmente se denominan **intermedios reactivos**.

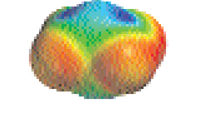
La optimización geométrica no garantiza que la geometría final tenga una energía más baja que cualquier otra geometría de la misma fórmula molecular. Todo lo que garantiza es que la geometría corresponde a un mínimo local, esto es, una geometría para la que la energía es más baja que cualquier geometría similar. Sin embargo, la estructura resultante puede no ser, todavía, la estructura de

energía más baja posible para la molécula. Pueden existir otros mínimos locales que realmente sean más bajos en energía y ser accesibles vía rotaciones de baja energía en torno a enlaces simples o plegamiento de anillos. La colección completa de mínimos locales se denomina **confórmeros**. Encontrar el confórmero de energía más baja o mínimo global requiere repetir la optimización de la geometría partiendo de geometrías inciales diferentes, como se discute en la Sección 27.8.6.

Encontrar una estructura de equilibrio no es una tarea tan difícil como podría en principio parecer. Por lo menos, los químicos saben mucho sobre qué moléculas se parecen y pueden proporcionar una excelente estructura de partida. También, la optimización hasta un mínimo es una tarea importante en muchos campos de la ciencia y la ingeniería y existen muy buenos algoritmos con los que llevarlos a cabo.

La optimización de la geometría es un proceso iterativo. Se calculan para la geometría inicial la energía y sus primeras derivadas con respecto a todas las coordenadas geométricas y entonces esta información se usa para proyectar una nueva geometría. Es preciso continuar este proceso hasta alcanzar la energía más baja o la geometría optimizada. Tres criterios se deben satisfacer antes de aceptar una geometría como optimizada: en primer término, los cambios de geometría sucesivos no deben bajar la energía más de un valor especificado (pequeño); en segundo lugar, el gradiente de energía (la primera derivada de la energía con respecto a las distorsiones geométricas) debe aproximarse mucho a cero; en tercer lugar, las iteraciones sucesivas no deben cambiar ningún parámetro geométrico en más de un valor especificado (pequeño).

En principio, la optimización de la geometría llevada a cabo en ausencia de simetría debe acabar en un mínimo de energía local. Por otra parte, la imposición de la simetría puede ocasionar una geometría que no es un mínimo de energía. La táctica más conservadora siempre es optimizar la geometría en ausencia de la simetría. Si esto no es práctico y si hay cualquier duda, sea la que sea, de que la estructura simétrica realmente corresponda a un mínimo de energía, entonces siempre es posible verificar que la geometría localizada verdaderamente corresponde a un mínimo local calculando frecuencias vibracionales para la geometría final (optimizada). Todos serán números reales. La presencia de una frecuencia imaginaria indica que las coordenadas correspondientes no son un mínimo de energía.



Problemas P27.5–P27.12

27.8.3 Energías de reacción

Las comparaciones de la energía de reacción se dividen en tres partes: energías de disociación de enlaces, energías de reacciones que relacionan isómeros estructurales y afinidades protónicas. Las reacciones de disociación de enlaces son las que más desorganizan, debido a que dan lugar a cambios en el número de pares de electrones. Las comparaciones de los isómeros estructurales mantienen la cuenta global de pares de electrones, pero los enlaces se truecan de un tipo por otro. Las comparaciones de la afinidad protónica relativa son menos desorganizadoras ya que mantienen el número de cada clase de enlaces químicos formales y dan lugar sólo a cambios sutiles en el entorno molecular.

En la Tabla 27.11 se efectúa una comparación de las energías de disociación homolítica de enlaces basada en el cálculo y en datos termodinámicos experimentales. Los modelos Hartree-Fock con las bases 3-21G y 6-31G* se comportan con muy poca eficacia, paralela a la pobre eficacia de los modelos límite de Hartree-Fock (*véase* la discusión de la Sección 27.4.1). Las energías de enlace son demasiado pequeñas, consistentes con el hecho de que la energía de correlación para los productos radicales es más pequeña que para los reactantes debido a una disminución del número de pares de electrones. Los modelos B3LYP/6-31G* y, especialmente MP2/6-31G* funcionan mucho mejor (los resultados para los últimos encajan bien en las barras de error experimentales).

"¿Cuál de los posibles isómeros estructurales es el más estable?" y "¿Cuáles son las energías relativas de cualquiera de las alternativas razonables?" son, sin duda dos de las cuestiones más comúnmente formuladas relativas a la termoquímica. La habilidad de escoger el isómero de energía más baja y, al menos, el rango de energías de los isómeros de energía más elevada, es esencial para el éxito de cualquier modelo. En la Tabla 27.12 se pueden encontrar unas cuantas comparaciones de este tipo.

En términos del error absoluto medio, tres de los cuatro modelos proporcionan resultados similares. El modelo HF/3-21G es inferior. Ninguno de los modelos es, realmente, el estándar que los haría útil y fiable para reemplazar los datos experimentales (<5 kJ/mol). Comparaciones más detalladas dan profundidad. Por ejemplo, los mode-

TABLA 27.11

Energías de disociación homolíticas de enlace (kJ/mol)

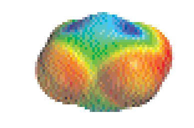
	Hartree-Fock		B3LYP	MP2	
Reacción de disociación de enlace	**3-21G**	**6-31G***	**6-31G***	**6-31G***	**Experimento**
CH_3–CH_3 → CH_3• + CH_3•	285	293	406	414	406
CH_3–NH_2 → CH_3• + NH_2•	247	243	372	385	389
CH_3– OH → CH_3• + OH•	222	247	402	410	410
CH_3–F → CH_3• + F•	247	289	473	473	477
NH_2 –NH_2→ NH_2• + NH_2•	155	142	293	305	305
HO–OH ’ OH• + OH•	13	0	226	230	230
F–F → F• + F•	–121	–138	176	159	159
Error medio absoluto	190	186	9	2	—

los Hartree-Fock no favorecen consistentemente las estructuras cíclicas de pequeños anillos sobre sus isómeros cíclicos insaturados. Generalmente, este es, también, el caso del modelo B3LYP/6-31G* (aunque con mucho error reducido), pero no con el modelo MP2/6-31G*, que, generalmente, muestra el comportamiento opuesto.

La comparación final (Tabla 27.13) es entre las afinidades protónicas de una variedad de bases nitrogenadas y la metilamina como un estándar, esto es,

$$BH^+ + NH_3 \longrightarrow B + NH_4^+$$

Este tipo de comparación es importante no sólo porque la afinidad protónica (basicidad) es una propiedad importante por derecho propio, sino también porque tipifica comparaciones apropiadas entre series de compuestos estrechamente relacionados. Los datos experimentales provienen de medidas de equilibrio en fase gas y tienen una precisión de ± 4 kJ/mol. En términos del error absoluto medio, los cuatro modelos dan cuenta de forma similar y muy buena, en un rango considerable (>100 kJ/mol) de afinidades protónicas experimentales. El modelo HF/3-21G es claramente el que peor funciona, debido principalmente a la infraestimación de las afinidades protónicas de la anilina y la piridina.



Problemas P27.13–P27.16

TABLA 27.12

Energías relativas (columna 1 – columna 2) de isómeros estructurales (kJ/mol)

		Hartree-Fock		B3LYP	MP2	
Fórmula (referencia)	**Isómero**	**3-21G**	**6-31G***	**6-31G***	**6-31G***	**Experimento**
C_2H_3N (acetonitrilo)	Metil isocianuro	88	100	113	121	88
C_2H_4O (acetaldehido)	Oxirano	142	130	117	113	113
$C_2H_4O_2$ (ácido acético)	Formiato de metilo	54	54	50	59	75
C_2H_6O (etanol)	Éter dimetílico	25	29	21	38	50
C_3H_4 (propino)	Aleno	13	8	–13	21	4
	Ciclopropeno	167	109	92	96	92
C_3H_6 (propeno)	Ciclopropano	59	33	33	17	29
C_4H_6 (1,3-butadieno)	2-Butino	17	29	33	17	38
	Ciclobutano	75	54	50	33	46
	Biciclo [1.1.0] butano	192	126	117	88	109
Error absoluto medio		32	13	12	15	—

TABLA 27.13

Afinidades protónicas de bases del nitrógeno relativas a la afinidad protónica de la metilamina (kJ/mol)

	Hartree-Fock		B3LYP	MP2	
Base	**3-21G**	**6-31G***	**6-31G***	**6-31G***	**Experimento**
Amoniaco	–42	–46	–42	–42	–38
Anilina	–38	–17	–21	–13	–10
Metilamina	0	0	0	0	0
Dimetilamina	29	29	25	25	27
Piridina	17	29	25	13	29
Trimetilamina	46	46	38	38	46
Diazobiciclooctano	67	71	59	54	60
Quinuclidina	79	84	75	71	75
Error absoluto medio	8	5	4	6	—

27.8.4 Energías, entalpías y energías de Gibbs

Los cálculos quimicocuánticos dan cuenta de la termoquímica de la reacción, combinando las energías de las moléculas de reactantes y productos a 0 K. Adicionalmente, se ignora la energía residual de la vibración (la llamada energía en el punto cero, discutida en la Sección 18.1). Por otra parte, las comparaciones termoquímicas experimentales se basan comúnmente más en las entalpías o energías de Gibbs de 1 mol de moléculas reales (vibrando) a alguna temperatura finita (típicamente 298.15 K). La conexión entre las distintas cantidades implican a la masa, geometría de equilibrio y una serie de frecuencias vibracionales de cada una de las moléculas de la reacción. El cálculo de las cantidades termodinámicas es directo, pero, debido a que se requieren las frecuencias, consume tiempo de computación significativo y sólo se ejecuta cuando es necesario.

Partimos de las dos relaciones termodinámicas familiares:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \approx \Delta U$$

donde G es la energía de Gibs, H es la entalpía, S es la entropía, U es la energía interna, y T, P y V son la temperatura, presión y volumen, respectivamente. En la mayoría de los casos el término $\Delta\,(PV)$ se puede ignorar, significando que $\Delta U = \Delta H$ a 0 K. Se requieren tres etapas para obtener ΔG; los dos primeros relacionan la energía mecanocuántica a 0 K con la energía interna a 298 K, y el tercero calcula la energía de Gibbs.

1. *Corrección de la energía interna para temperatura finita*. El cambio de la energía interna de 0 K a una temperatura finita, T, $\Delta U(T)$, viene dado por

$$\Delta U(T) = \Delta U_{tras}(T) + \Delta U_{rot}(T) + \Delta U_{vib}(T)$$

$$\Delta U_{tras}(T) = \frac{3}{2}RT$$

$$\Delta U_{rot}(T) = \frac{3}{2}RT \text{ } (RT \text{ para una molécula lineal})$$

$$\Delta U_{vib}(T) = U_{vib}(T) - U_{vib}(0\,K) = N_A \sum_{i}^{\substack{frecuencias\\vibracionales}} \frac{h\nu_i}{e^{h\nu_i/kT} - 1}$$

Las ν_i son frecuencias vibracionales, N_A es el número de Avogadro, y R, k y h son la constante de los gases, la constante de Boltzmann y la constante de Planck, respectivamente.

2. *Corrección de la energía vibracional del punto cero*. La energía vibracional del punto cero, $U_{vib}(0)$, de n moles de una molécula a 0 K está dada por

$$U_{vib}(0) = nN_A E_{punto\,cero} = \frac{1}{2} nN_A \sum_{i}^{\substack{frecuencias\\vibracionales}} h\nu_i$$

donde N_A es el número de Avogadro. Este cálculo también requiere el conocimiento de las frecuencias vibracionales.

3. *Entropía*. La entropía absoluta, S, de n moles de una molécula puede escribirse como una suma de términos:

$$S = S_{tras} + S_{rot} + S_{vib} + S_{el} - nR\left[\ln(nN_A) - 1\right]$$

$$S_{tras} = nR\left[\frac{3}{2} + \ln\left(\left(\frac{nRT}{P}\right)\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right)\right]$$

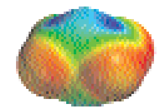
$$S_{rot} = nR\left[\frac{3}{2} + \ln\left(\left(\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma}\right)\left(\frac{1}{\beta hcB_A}\right)^{1/2}\left(\frac{1}{\beta hcB_B}\right)^{1/2}\left(\frac{1}{\beta hcB_C}\right)^{1/2}\right)\right]$$

$$S_{vib} = nR \sum_{i}^{\substack{frecuencias\\vibracionales}} \left[\left(\frac{\mu_i}{e^{\mu_i} - 1}\right) + \ln\left(\frac{1}{1 - e^{-\mu_i}}\right)\right]$$

$$S_{el} = nR \ln g_0$$

En estas ecuaciones, m es la masa molecular, B_i es la constante rotacional, σ es el número de simetría, $\mu_i = h\nu_i/kT$, $\beta = 1/kT$, c es la velocidad de la luz y g_0 es la degeneración del estado electrónico fundamental (normalmente igual a uno).

Nótese que la estructura molecular forma parte de la entropía rotacional y las frecuencias vibracionales forman parte de la energía vibracional. La entropía traslacional se cancela en una reacción ajustada (masa) y la entropía electrónica es usualmente cero, debido a que para la mayoría de moléculas $g_0 = 1$. Nótese que la expresión proporcionada para la contribución vibracional a la entropía tiende a infinito conforme la frecuencia vibracional tiende a cero. Esto es, claramente, erróneo y tiene su origen en el uso de la aproximación del oscilador armónico para deducir la expresión. Dresgraciadamente los modos de baja frecuencia son los que más contribuyen a la entropía vibracional y se debe tener precaución cuando se usan las fórmulas precedentes en el caso de las frecuencias por debajo de, aproximadamente, 300 cm^{-1}. En este caso, la función de partición molecular se debe evaluar término a término en lugar de suponer el límite clásico.



Problema P27.17

27.8.5 Diferencias de energía conformacional

La rotación en torno a los enlaces simples puede dar lugar a isómeros rotacionales (confórmeros). Debido a que la rotación del enlace es casi siempre un proceso de muy baja energía, esto significa que en el equilibrio puede estar presente más de un confórmero. Por ejemplo, el n butano existe como una mezcla de confórmeros *anti* y *gauche*, como se muestra en la Figura 27.18. El mismo razonamiento aplicado a moléculas que incorporan anillos flexibles, donde la interconversión del confórmero se puede ver en términos de un proceso que implica la rotación restringida.

Es importante el conocimiento del confórmero de energía más baja y, más generalmente, la distribución de confórmeros, debido a que muchas propiedades moleculares dependen de la forma molecular detallada. Por ejemplo, mientras el n butano es una molécula polar (aunque muy débilmente polar), el *anti* n-butano es no polar, y el valor del momento dipolar para una muestra real dependerá de cuántas moléculas de cada especie hayan realmente presentes.

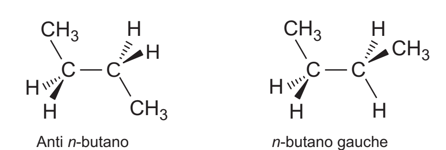


FIGURA 27.18
Estructuras de dos confórmeros del n-butano.

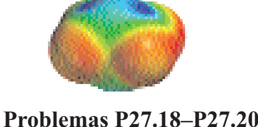
TABLA 27.14

Energía conformacional de hidrocarburos (kJ/mol)

Hidrocarburo	Confórmero Baja energía/alta energía	Hartree-Fock 3-21G	Hartree-Fock 6-31G*	B3LYP 6-31G*	MP2 6-31G*	Experimento
n-Butano	*anti/gauche*	3.3	4.2	3.3	2.9	2.80
1-Buteno	*oblicuo/cis*	3.3	2.9	1.7	2.1	0.92
1,3-Butadieno	*trans/gauche*	11.3	13.0	15.1	10.9	12.1
Ciclohexano	*silla/twist-barco*	27.2	28.5	26.8	27.6	19.7–25.9
Metilciclohexano	*ecuatorial/axial*	7.9	9.6	8.8	7.9	7.32
tert-Butilciclohexano	*ecuatorial/axial*	27.2	25.5	22.2	23.4	22.6
cis-1,3-Dimetilciclohexano	*ecuatorial/axial*	26.4	27.2	25.1	23.8	23.0
Error absoluto medio		1.9	2.3	1.3	0.9	—

Experimentalmente se conoce mucho sobre las preferencias conformacionales de las moléculas en el estado sólido (a partir de la cristalografía de rayos X). Se conoce mucho menos sobre las conformaciones de las moléculas aisladas (fase gas), pese a que hay suficientes datos para permitir estimaciones aproximadas de modelos quimcocuánticos prácticos. Las diferencias de energía conformacional experimental son algo más escasas, pero hay disponibles datos precisos para unos cuantos sistemas muy simples (dos confórmeros). En la Tabla 27.14 se proporciona la comparación de estos datos con los resultados de los cálculos de los hidrocarburos. Estos se expresan en términos de la energía de los confórmeros de alta energía relativas a las de los confórmeros de baja energía.

Todos los modelos asignan correctamente el confórmero del estado fundamental de todas las moléculas. En términos del error absoluto medio, el modelo MP2/6-31G* proporciona la mejor descripción de las diferencias de energía conformacional y el modelo HF/6-31G* la peor descripción. Los modelos Hartree-Fock consecuentemente sobreestiman las diferencias (la única excepción es la diferencia de energía trans/gauche en 1,3-butadieno del modelo 3-21G), en algunos casos en cantidades grandes (casi 5 kJ/mol para la diferencia de energía *equatorial/axial* en el tert-butilciclohexano en el modelo 3-21G). Los modelos correlacionados típicamente, también sobreestiman (pero no siempre) las diferencias de energía, pero las magnitudes de los errores son mucho menores que las que se ven en los modelos Hartree-Fock.



Problemas P27.18–P27.20

27.8.6 Determinación de la forma molecular

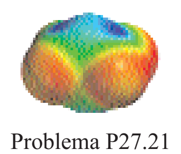
Muchas moléculas pueden (y lo hacen) existir en más de una forma, apareciendo en diferentes disposiciones en torno a enlaces simple y/o anillos flexibles. El problema de identificar el confórmero de energía más baja (o la serie completa de confórmeros) en moléculas simples tales como el *n* butano y el ciclohexano es directo, pero rápidamente llega a ser difícil conforme el númerode grados de libertad conformacional se incrementa, debido simplemente al gran número de disposiciones que es preciso examinar. Por ejemplo, una búsqueda sistemática de una molécula con N enlaces sencillos y un tamaño de paso de $360°/M$, necesitará examinar M^N confórmeros. Para una molécula con tres enlaces simples y un tamaño de paso de 120° ($M = 3$), esto da lugar a 27 confórmeros; para una molécula con ocho enlaces simples sería necesario considerar más de 6500 confórmeros. Está claro que no será posible siempre mirar en cualquier lugar y serán necesarias técnicas de muestreo para reemplazar los procedimientos sistemáticos en las moléculas complejas. Los más comunes son los llamados métodos de Monte Carlo (que generan al azar las diferentes conformaciones de la muestra) y las técnicas de la dinámica molecular (que siguen el movimiento entre los diferentes confórmeros con el tiempo).

FIGURA 27.19
La inversión del NH_3 da lugar a su imagen especular.

FIGURA 27.20
La pseudorotación da lugar al intercambio de las posiciones ecuatorial y axial en una bipirámide trigonal con el fósforo en el centro.

27.8.7 Alternativas a la rotación de enlaces

La rotación de los enlaces simples (incluyendo la rotación restringida de enlaces en anillos flexibles) es el mecanismo más común para la interconversión de los confórmeros, pero este no es el único mecanismo. Al menos se conocen otros dos procesos: la inversión y la pseudorotación. La inversión está normalmente asociada con el nitrógeno piramidal o el fósforo e implica un estado de transición plano (o casi plano), por ejemplo, en el amoniaco, como se muestra en la Figura 27.19. Nótese que las moléculas de partida y final son imágenes especulares. El nitrógeno está enlazado a tres grupos diferentes y el par solitario del nitrógeno se cuenta como un cuarto grupo, la inversión originaría un cambio de quiralidad en ese centro. La pseudorotación, que se decsribe en la Figura 27.20, se asocia normalmente con el fósforo bipiramidal trigonal e implica un estado de transición piramidal de base cuadrada. Nótese que la pseudorotación interconvierte las posiciones ecuatorial y axial del fósforo.



Problema P27.21

Ambas, la inversión del nitrógeno piramidal y la pseudorotación en torno al fósforo bipiramidal trigonal son procesos de muy baja energía (<20–30 kJ/mol) y, generalmente, ocurre rápidamente a 298 K. Por otro lado, la inversión del fósforo piramidal es más difícil (>100 kJ/mol) y se inhibe a 298 K.

27.8.8 Momentos dipolares

Los momentos dipolares calculados para una selección de moléculas diatómicas y poliatómicas pequeñas se comparan con los valores experimentales en la Tabla 27.15. Los datos experimantales cubren un amplio espectro de moléculas, desde el monóxido de carbono, que es casi no polar, al fluoruro de litio, que es casi iónico. Todos los modelos proporcionan un buen ajuste global en este intervalo. En

TABLA 27.15
Momentos dipolares de diatómicas y moléculas poliatómicas pequeñas (debyes)

	Hartree-Fock		B3LYP	MP2	
Molécula	**3-21G**	**6-31G***	**6-31G***	**6-31G***	**Experimento**
Monóxido de Carbono	0.4	0.3	0.1	0.2	0.11
Amoniaco	1.8	1.9	1.9	2.0	1.47
Fluoruro de hidrógeno	2.2	2.0	1.9	1.9	1.82
Agua	2.4	2.2	2.1	2.2	1.85
Fluoruro de Metilo	2.3	2.0	1.7	1.9	1.85
Formaldehído	2.7	2.7	2.2	2.3	2.34
Cianuro de hidrógeno	3.0	3.2	2.9	3.0	2.99
Hidruro de litio	6.0	6.0	5.6	5.8	5.83
Fluoruro de litio	5.8	6.2	5.6	5.9	6.28
Error absoluto medio	0.3	0.2	0.2	0.1	—

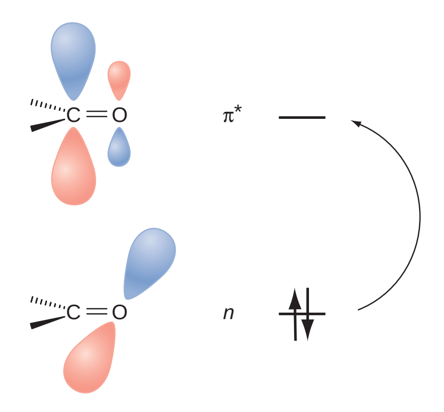


FIGURA 27.21
Dar cuenta de la correlación electrónica implica excitaciones tales como la transición $n \rightarrow \pi^*$ en el formaldehído, que mueve la carga desde el oxígeno al carbono y reduce el momento dipolar del grupo carbonilo.

términos del error absoluto medio, el modelo HF/3-21G funciona peor y el modelo MP2/6-31G* funciona mejor, pero las diferencias no son grandes. Nótese que los momentos dipolares de los dos modelos Hartree-Fock son sistemáticamente mayores que los valores experimentales, la única excepción es el fluoruro de litio. Esto está de acuerdo con el comportamiento del modelo límite de Hartree-Fock (*véase* la discusión anterior en la Sección 27.4.4) y ahora se puede entender fácilmente. Reconoce que la promoción de electrones desde los orbitales moleculares ocupados a los desocupados (tanto implícita como explícitamente, en todos los modelos de correlación electrónica) pasa electrones desde "donde hay" (regiones negativas) a "donde no hay" (regiones positivas), como se ilustra en la Figura 27.21. En el formaldehído, por ejemplo, la promoción de energía más baja es desde un par solitario no enlazante localizado en el átomo de oxígeno, a un orbital π^* concentrado principalmente en el carbono. Como resultado, la correlación electrónica actúa para reducir la separación de carga global y para reducir el momento dipolar en comparación con el valor de Hartree-Fock. Esto se comprueba por el hecho de que los momentos dipolares a partir de los cálculos incluyendo correlación (B3LYP/6-31G* y MP2/6-31G*) no son sistemáticamente mayores que los valores experimentales.

27.8.9 Cargas atómicas: ¿real o se hace creer?

Las cargas son partes de lenguaje cotidiano de la Química y, aparte de las geometrías y las energías, son, ciertamente, las cantidades más comúnmente solicitadas en los cálculos quimicocuánticos. La distribución de carga no sólo ayuda a los químicos a estimar la estructura molecular global y la estabilidad, sino también nos habla sobre la química que pueden sufrir las moléculas. Consideremos, por ejemplo, las dos estructuras resonantes que los químicos dibujarían para el anión acetato, $CH_3CO_2^-$, como se muestra en la Figura 27.22. Esta figura indica que los dos enlaces CO son equivalentes y la longitud será intermedia entre los enlaces simple y doble, y que la carga negativa está igualmente distribuida entre los dos oxígenos. Tomando ambos, estas dos observaciones sugieren que el ión acetato está deslocalizado y, por tanto, es particularmente estable.

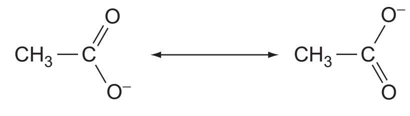
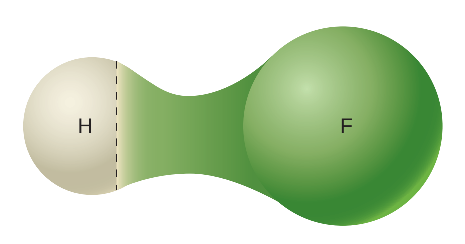
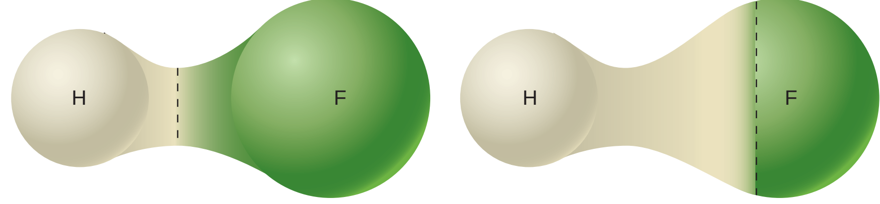


FIGURA 27.22
Las dos estructuras resonantes del ión acetato.

A pesar de su utilidad obvia, las cargas atómicas no son propiedades medibles, ni pueden determinarse únicamente a partir de los cálculos. Pese a que la carga total de la molécula (la carga nuclear total y la suma de las cargas de todos los electrones) está bien definida, y pese a que la distribución de carga global se puede inferir a partir de observables, tales como el momento dipolar, no es posible asignar las cargas atómicas discretas. Para hacer esto se requiere tener en cuenta ambas cargas, la nuclear y la de cualquier electrón solamente asociado a un átomo particular. Pese a que es razonable suponer que la contribución nuclear a la carga total de un átomo es el número atómico totalmente, no es nada obvio cómo repartir la distribución electrónica total entre los átomos. Consideremos, por ejemplo, la distribución electrónica para la molécula diatómica heteronuclear fluoruro de hidrógeno, mostrado en la Figura 27.23. Aquí, el contorno circundante es una superficie de densidad electrónica particular que, por ejemplo, corresponde a una superficie de van der Waals y encierra una gran fracción de la densidad electrónica total. En esta descripción, la superficie que se ha dibujado sugiere que hay más electrones asociados al flúor que al hidrógeno. Esto es enteramente razonable, dada la polaridad conocida de la molécula, esto es, $^{\delta+}$H-F$^{\delta-}$, como se evidencia experimentalmente por la dirección de su momento dipolar. Esto no es, sin embargo, nada parecido a cómo dividir esta superficie entre los dos núcleos. ¿Son mejores cualquiera de las divisiones mostradas en la Figura 27.23 que las demás? ¡No! Las cargas atómicas no son propiedades moleculares, y no es posible proporcionar una definición única (o incluso una definición que lo satisfaga todo). Podemos evaluar (y medir usando difracción de rayos X) las distribuciones de carga molecular, esto es, el número de electrones en un volumen del espacio particular, pero no es posible una partición única entre los centros atómicos.

FIGURA 27.23
Tres diferentes formas de repartir los electrones en el fluoruro de hidrógeno entre hidrógeno y flúor.





A pesar de los problemas obvios de su definición, aún así las cargas atómicas son útiles y se han formulado varias recetas para calcularlas. La más simple de ellas, ahora denominada análisis de población de Mulliken, se discutió en la Sección 24.3.

DESCRIPCIÓN MATEMÁTICA DEL ANÁLISIS DE POBLACIÓN DE MULLIKEN

El análisis de población de Mulliken comienza a partir de la definición de densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})$, en el marco del modelo de Hartree-Fock:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu}^{\text{funciones de base}} \sum_{\nu} P_{\mu\nu}\phi_{\mu}(\mathbf{r})\phi_{\nu}(\mathbf{r}) \tag{27.55}$$

donde $P_{\mu\nu}$ es un elemento de la matriz densidad [*véase* la Ecuación (27.27)], y las sumas se llevan a cabo para todas las funciones de base centradas en todos los átomos, ϕ_{μ}. Sumando para las funciones de base e integrando en todo el espacio, se obtiene una expresión para el número total de electrones, n:

$$\int \rho(\mathbf{r})d\mathrm{r} = \sum_{\mu}^{\text{funciones de base}} \sum_{\nu} P_{\mu\nu}\int \phi_{\mu}(\mathbf{r})\phi_{\nu}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \tag{27.56}$$

$$= \sum_{\mu}^{\text{funciones de base}} \sum_{\nu} P_{\mu\nu}S_{\mu\nu} = n$$

donde $S_{\mu\nu}$ son elementos de la matriz de solapamiento:

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(\mathbf{r})\phi_{\nu}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \tag{27.57}$$

Se pueden construir tipos similares de modelos correlacionados. El punto importante es que es posible igualar el número total de electrones de una molécula a la suma de productos de la matriz densidad y elementos matriz de solapamiento, como sigue:

$$\sum_{\mu}^{\text{funciones de base}} \sum_{\nu} P_{\mu\nu}S_{\mu\nu} = \sum_{\mu}^{\text{funciones de base}} P_{\mu\mu} + 2\sum^{\text{funciones de base}}\sum_{\mu\neq\nu} P_{\mu\nu}S_{\mu\nu} = n \tag{27.58}$$

Es razonable (pero no necesariamente correcto) asignar cualquiera de los electrones asociados a un elemento diagonal particular, $\mu\mu$, al átomo en el que la función de base ϕ_{μ} está localizada. Es también razonable asignar los electrones asociados a los elementos no diagonales, $\mu\nu$, donde ambos ϕ_{μ} y ϕ_{ν} residen en el mismo átomo, a ese átomo. Sin embargo, no está claro cómo repartir los electrones de los elementos matriz densidad, $\mu\nu$, donde ϕ_{μ} y ϕ_{ν} residen en átomos diferentes. Mulliken proporcionó una receta. Dar a cada átomo la mitad del total, ¡que es muy simple pero completamente arbitrario! De acuerdo con el esquema de Mulliken, la población electrónica total, q_{μ}, para la función de base ϕ_{μ} está dada por

$$q_{\mu} = P_{\mu\mu} + \sum^{\substack{\text{funciones}\\ \text{de base}}} P_{\mu\nu}S_{\mu\nu} \tag{27.59}$$

Las poblaciones electrónicas atómicas, q_A, y las cargas atómicas, Q_A, son las que siguen, donde Z_A es el número atómico del átomo A:

$$q_A = \sum_{\mu}^{\substack{\text{funciones de base}\\ \text{en el átomo A}}} q_{\mu} \tag{27.60}$$

$$Q_A = Z_A - q \tag{27.61}$$

Una aproximación enteramente diferente para proporcionar las cargas atómicas consiste en ajustar el valor de alguna propiedad que se haya calculado, basada en la función de onda exacta, con la obtenida a partir de la representación de la distribución de carga electrónica en términos de una colección de cargas centradas en los átomos. La elección obvia de la propiedad es el potencial electrostático, ε_p. Esto representa la energía de interacción de una unidad de carga positiva en algún punto del espacio, p, con los núcleos y los electrones de una molécula:

$$\varepsilon_p = \sum_{A}^{núcleos} \frac{Z_A e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_{Ap}} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{\mu}^{funciones\ de\ base} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \int \frac{\phi_\mu(\mathbf{r})\phi_\nu(\mathbf{r})}{r_p} d\mathbf{r} \tag{27.62}$$

Z_A son los números atómicos, $P_{\mu\nu}$ son elementos de la matriz densidad, y R_{Ap} y r_p las distancias que separan las cargas puntuales de los núcleos y de los electrones, respectivamente. La primera suma se extiende a los núcleos y el segundo par de sumas lo hace para las funciones de base.

Operativamente las cargas electrónicas ajustadas se obtienen definiendo primeramente una parrilla de puntos rodeando a la molécula, entonces se calcula el potencial electrostático en cada punto de esa parrilla y, finalmente, se obteiene un ajuste mejor (mínimos cuadrados) del potencial en los puntos de la parrilla para un potencial electróstático aproximado, ε_p^{aprox}, basado en reemplazar los núcleos y la distribución electrónica por una serie de cargas centradas en los átomos, Q_A, sujetas al balance de carga total:

$$\varepsilon_p^{aprox} = \sum_{A}^{núcleos} \frac{e^2 Q_A}{4\pi\varepsilon_0 R_{Ap}} \tag{27.63}$$



Problema P27.22

La falta de unicidad del procedimiento es consecuencia de la selección de los puntos de la parrilla.

27.8.10 Geometrías del estado de transición y energías de activación

Los cálculos quimicocuánticos no necesitan estar limitados a la descripción de las estructuras y propiedades de las moléculas estables, esto es, moléculas que pueden, realmente, observarse y caracterizarse experimentalmente. Pueden aplicarse fácilmente a moléculas que son altamente reactivas (intermedios reactivos) e, incluso más interesante, que se caractericen los estados de transición, que no existen en el sentido de que se puedan observar. Sin embargo, las energías de activación (la diferencia de energía entre los reactantes y el estado de transición) se puede inferir a partir de los datos cinéticos experimentales. La ausencia total de datos experimentales sobre las geometrías del estado de transición, complica la estimación de la eficacia de los diferentes modelos. Sin embargo, es posible soslayar esto suponiendo que algún modelo particular (alto nivel) da lugar a geometrías razonables para el estado de transición y entonces comparar los resultados de los demás modelos con este estándar. Como estándar se ha seleccionado el modelo MP2/6-3111 G**.

La diferencia más notable entre los datos estructurales presentados en la Tabla 27.16 y las comparaciones previas estriba en que las distancias de enlace de equilibrio tienen variaciones mucho más grandes entre los diferentes modelos. Esto no es una sorpresa. Los estados de transición representan una situación de compromiso en la que algunos enlaces se rompen, mientras que otros se forman y la superficie de energía potencial en torno al estado de transición se esperaría que fuera plana, lo que significa que se espera que grandes cambios en la geometría den lugar solamente a pequeños cambios de la energía. En términos de las desviaciones absolutas medias con respecto al estándar, el modelo MP2/6-31G* se comportan mejor y los dos modelos Hartree-Fock se comportan peor, pero todos los modelos dan resultados razonables. En términos de comparaciones individuales, las desviaciones más grandes entre los diferentes modelos corresponden a formar y romper los enlaces simples. En tales situaciones, la superficie de energía potencial es de esperar que sea plana.

Como se discute en la Sección 27.2.4, se puede obtener la energía de activación experimental a partir de la dependencia con la temperatura de la velocidad de reacción, medida por medio de la ecuación de Arrhenius, [Ecuación (27.15)]. Esto primero requiere que se postule una ley de velocidad [Ecuación (27.14)]. La asociación de la energía de activación con la diferencia de energías entre reactantes y estado de transición (como el obtenido a partir de cálculos quimocucuánticos) re-

TABLA 27.16

Distancias de enlace claves en los estados de transición de reacciones orgánicas (Å)

Reacción/Estado de transición	Longitud de enlace	Hartree-Fock 3-21G	Hartree-Fock 6-31G*	B3LYP 6-31G*	MP2 6-31G*	MP2 6-3111 G**
(vinil alil éter → 4-pentenal; estado de transición O, C, CH_2, H_2C, H)	a	1.88	1.92	1.90	1.80	1.80
	b	1.29	1.26	1.29	1.31	1.30
	c	1.37	1.37	1.38	1.38	1.39
	d	2.14	2.27	2.31	2.20	2.22
	e	1.38	1.38	1.38	1.39	1.39
	f	1.39	1.39	1.40	1.41	1.41
(→ + C_2H_4; estado de transición HC, H_2C, CH_2, H)	a	1.40	1.40	1.42	1.43	1.43
	b	1.37	1.38	1.39	1.39	1.39
	c	2.11	2.12	2.11	2.02	2.07
	d	1.40	1.40	1.41	1.41	1.41
	e	1.45	1.45	1.48	1.55	1.53
	f	1.35	1.36	1.32	1.25	1.25
(→ + CO_2; estado de transición HC, H_2C, O, C=O)	a	1.39	1.38	1.40	1.40	1.40
	b	1.37	1.37	1.38	1.38	1.38
	c	2.12	2.26	2.18	2.08	2.06
	d	1.23	1.22	1.24	1.25	1.24
	e	1.88	1.74	1.78	1.83	1.83
	f	1.40	1.43	1.42	1.41	1.41
Desviación media absoluta de MP2/6-3111 G**		0.05	0.05	0.03	0.01	—

quiere la suposición adicional de que todas las moléculas de reactantes pasan a través del estado de transición. En efecto, esto implica que todos los reactantes tienen la misma energía, o que ninguno tiene energía en exceso sobre la necesaria para alcanzar el estado de transición. Esto es la esencia de la teoría del estado de transición. Pese a que podría ser razonable en fase condensada, probablemente es menos aplicable en fase gas. Podemos comparar el primer caso a una autopista atestada, donde todos los vehículos necesariamente viajan a casi la misma velocidad y en el último caso a una autopista vacía donde los diferentes vehículos pueden viajar a velocidades muy diferentes.

La Tabla 27.17 proporciona las energías de activación absolutas para una pequeña serie de reacciones orgánicas. Al igual que con las geometrías del estado de transición, los resultados de los modelos prácticos se comparan con los estándar, MP2/6-3111 G**. Globalmente, la eficacia de los modelos de Hartree-Fock es muy pobre. En la mayor parte de los casos, las energías de activación se sobreestiman en cantidades grandes. No es sorprendente, en vista de las comparaciones previas, implicar a las energías de disociación homolítica de enlaces (Véase la Tabla 27.11), que fueron demasiado pequeñas. El argumento que podría darse aquí es que un estado de transición tiene enlaces, típicamente, más compactos que los reactantes, lo que significa que los efectos de correlación serán mayores. Las B3LYP/6-31G* y MP2/6-31G* funcionan mucho mejor y dan lugar a errores (relativos al estándar) que son comparables a los previamente aportados para las comparaciones de la energía de reacción.

TABLA 27.17

Energías de activación absolutas para reacciones orgánicas (kJ/mol)

	Hartree-Fock		B3LYP	MP2		
Reacción	**3-21G**	**6-31G***	**6-31G***	**6-31G***	**6-3111 G****	**Experimento**
$CH_3NC \longrightarrow CH_3CN$	238	192	172	180	172	159
$HCO_2CH_2CH_3 \longrightarrow HCO_2H + C_2H_4$	259	293	222	251	234	167, 184
$\longrightarrow$	192	238	142	117	109	151
O $\longrightarrow$ O	176	205	121	109	105	130
$+ \longrightarrow$	126	167	84	50	38	84
H $\longrightarrow$ $+ C_2H_4$	314	356	243	251	230	—
$HCNO + C_2H_2 \longrightarrow$ N O	105	146	50	33	38	—
$\longrightarrow$	230	247	163	159	142	—
$\longrightarrow$	176	197	151	155	142	—
O =O $\longrightarrow$ $+ CO_2$	247	251	167	184	172	—
$SO_2 \longrightarrow + SO_2$	205	205	92	105	92	—
Desviación absoluta media de MP2/6-3111 G**	71	100	17	13	—	—

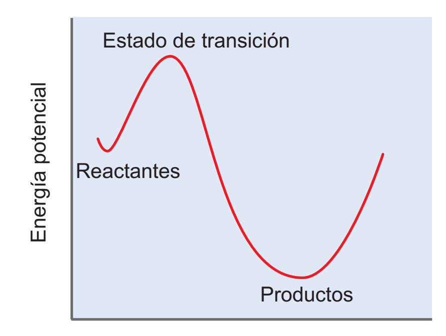


FIGURA 27.24
La superficie de energía potencial para una reacción se visualiza mediante una representación unidimensional de la energía en función de la cordenada de reacción.

27.8.11 Obtención del estado de transición

En la Figura 27.24 se muestra la descripción usual de una reacción química en términos de un diagrama de energía potencial unidimensional (o coordenada de reacción). El eje vertical corresponde a la energía del sistema y el eje horizontal (coordenada de reacción) corresponde a la geometría del sistema. El punto de partida del diagrama (reactantes) es un mínimo de energía, al igual que el punto final (productos). El movimiento según la coordenada de reacción se supone que es continuo y pasa a través de un único máximo de la energía, llamado estado de transición. La descripción precedente es, desde luego, un supersimplificación y pertenece al caso hipotético unidimensional. Como se describe en la Sección 27.2.1, un estado de transición en una superficie de energía potencial multidimensional real corresponde a un punto que, realmente, es un mínimo en todas menos una dimensión y un máximo de energía según la coordenada de reacción. La analogía obvia es cruzar una cadena de montañas, cuyo objetivo es, simplemente, ir desde una parte de la cordillera a la otra con el mínimo esfuerzo.

Cruzando por la cumbre de una “montaña” (recorrido A), que corresponde a cruzar a través de un máximo de energía de una superficie de energía potencial (bidimensio-

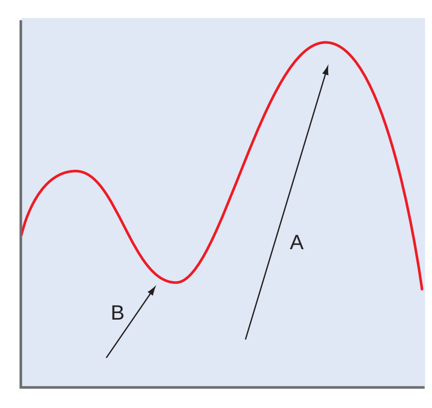
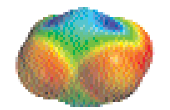


FIGURA 27.25
Una reacción en dos dimensiones es análoga al cruce de una cadena de montañas. El camino A, que pasa a través de la cumbre de una montaña, requiere más esfuerzo para atravesarla que el camino B, que pasa a través de un valle, entre montañas.



FIGURA 27.26
En el esquema de reacción mostrado, el estado de transición calculado para la isomerización del isocianuro de metilo a acetonitrilo es consistente con un anillo de tres miembros.



Problemas P27.23–P27.25

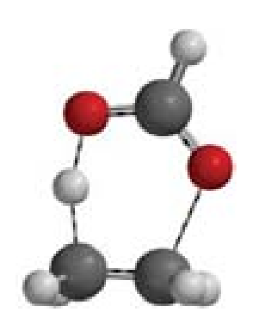


FIGURA 27.27
En el esquema de reacción mostrado, el estado de transición calculado en la pirólisis del formiato de etilo es consistente con un anillo de seis miembros.

nal) consigue el objetivo, como se muestra en la Figura 27.25. Sin embargo, no es probable que sea el camino elegido. Esto es así, porque se gastará menos esfuerzo (energía) pasando a través de un "valle" entre "dos" montañas (recorrido B), máximo en una dimensión, pero mínimo en la otra dimensión. Esto se refiere como un punto de silla y corresponde a un estado de transición.

Una molécula única puede tener muchos estados de transición (algunos correspondientes a reacciones químicas reales y otros no) y solamente encontrar un estado de transición no garantiza que sea *el* estado de transición, que significa que es la cumbre del camino de energía más bajo que conecta suavemente reactantes y productos. Pese a que es posible comprobar la conexión suave de reactantes y productos, generalmente no es posible saber con completa certeza que lo que se ha identificado como estado de transición es, de hecho, la estructura de energía más baja por la que la reacción podría proceder o que, de hecho, la reacción real procede por un estado de transición que no es la estructura de energía más baja.

Los experimentos no nos dicen qué estados de transición parecen probables, debido a que los estados de transición no se pueden detectar o caracterizar, al menos, no directamente. Mientras las energías de activación medidas dan información acerca de las energías de los estados de transición relativas a los reactantes y mientras que las entropías de activación y los volúmenes de activación, así como los efectos isotópicos cinéticos, se pueden interpretar para deducir algunos aspectos de la estructura del estado de transición, realmente no hay experimentos que puedan proporcionar información directa acerca de las geometrías detalladas y/o otras propiedades físicas de los estados de transición. Este es así porque los estados de transición no existen en términos de una población estable de moléculas sobre la que se puedan efectuar medidas experimentales.

Sin embargo, los estados de transición, como los reactantes y los productos de una reacción química, corresponden a estructuras bien definidas y no hay razones fundamentales por las que no puedan caracterizarse totalmente a partir del cálculo. Sin embargo, esta es un área en la que los resultados del cálculo no pueden comprobarse, excepto con referencia a la intuición química. Por ejemplo, es razonable esperar que el estado de transición para la isomerización unimolecular del isocianuro de metilo a acetonitrilo, toma la forma de un anillo de tres miembros,

$$H_3C-N\equiv C \longrightarrow \overset{CH_3}{N=C} \longrightarrow N\equiv C-CH_3$$

de acuerdo con la estructura realmente calculada, que se muestra en la Figura 27.26.

Es también razonable esperar que el estado de transición para la pirólisis del formiato de etilo dando lugar a ácido fórmico y etileno, tomará la forma de un anillo de seis miembros:

$$H_2C(-O-C(=O)H)-CH_3 \longrightarrow [H_2C\cdots O\cdots CH,\ H_2C\cdots H\cdots O] \longrightarrow H_2C=CH_2 + O=CH-OH$$

Lo esperado está de acuerdo con el resultado del cálculo, como se muestra en la Figura 27.27.

27.9 Modelos gráficos

Además de las cantidades numéricas (longitudes y ángulos de enlace, energías, momentos dipolares y así sucesivamente) los cálculos quimicocuánticos proporcionan una abundante información, que se visualiza mejor en forma de imágenes. Entre los resultados de los cálculos, que hemos probado que son valiosos, están los orbitales moleculares en sí mismos, la densidad electrónica y el potencial electrostático. Todos estos se pueden expresar como funciones tridimensionales de las coordenadas. Un camino para representarlos en una pantalla de vídeo bidimensional (o en una página impresa) es definir una superficie de valor constante, una denominada superficie de isovalores o, más simplemente, isosuperficie:

$$f(x,y,z) = constante \tag{27.64}$$

El valor de la constante se puede elegir para que refleje un observable físico particular de interés, por ejemplo el "tamaño" de una molécula, en el caso de representar la densidad electrónica.

Los modelos gráficos no necesitan estar restringidos para representar una cantidad única. Se puede presentar información adicional en términos de un mapa de propiedades sobre una isosuperficie, donde se pueden usar diferentes colores para registrar diferentes valores apropiados. Lo más común son mapas de **superficies de densidad electrónica**. Aquí la superficie se puede usar para designar el tamaño y forma molecular global y los colores para representar el valor de alguna propiedad, en varias posiciones, sobre la superficie. Por ejemplo, el valor del **potencial electrostático** indicado en el mapa sobre una isosuperficie de densidad electrónica, se puede emplear para distinguir regiones en la superficie que son ricas en electrones (básicas o sujetas a ataque electrofílico) a partir de aquellas que son pobres en electrones (acídicas o sujetas a ataque nucleofílico).

27.9.1 Orbitales moleculares

Como se detalla en la Sección 27.3, los orbitales moleculares, ψ, se expresan en términos de combinaciones lineales de funciones de base, ϕ, que están centradas en los núcleos individuales:

$$\psi_i = \sum_{\mu}^{\text{funciones de base}} c_{\mu i}\phi_\mu \tag{27.65}$$

Pese a que es tentador asociar un orbital molecular a un enlace particular, la mayoría de veces es inapropiado. Los orbitales moleculares están generalmente dispersos (deslocalizados) en la molécula entera, mientras que los enlaces, normalmente, están asociados a un par de átomos. También, los orbitales moleculares, a diferencia de los enlaces, muestran la simetría de la molécula. Por ejemplo, la equivalencia de los dos enlaces OH del agua la revelan los dos orbitales moleculares que mejor describen los enlaces OH, como se muestra en la Figura 27.28.

Los orbitales moleculares, en particular el orbital molecular ocupado de energía más elevada (el HOMO) y el orbital molecular desocupado de energías más baja (el LUMO), son, a menudo, muy familiares para los químicos. El primero mantiene los electrones de energía más alta (los más disponibles) y estará sujeto al ataque por los electrófilos, mientras que el último proporciona el espacio de energía más bajo para los electrones adicionales y estará sujeto al ataque por nucleófilos. Por ejemplo, el HOMO de la acetona está en el plano de la molécula, indicando que el ataque por un electrófilo, por ejemplo un protón, ocurrirá aquí, como se muestra en la Figura 27.29, mientras que el LUMO está fuera del plano del carbono del carbonilo, consistente con el conocimiento de la química nucleofílica.

27.9.2 Control de la simetría de los orbitales en las reacciones químicas

Woodward y Hoffmann, a partir de las primitivas ideas de Fukui, apuntaron por vez primera claramente, cómo se podían usar las simetrías de HOMO y LUMO (ambos referidos como **orbitales moleculares frontera**) para explicar por qué algunas reac-

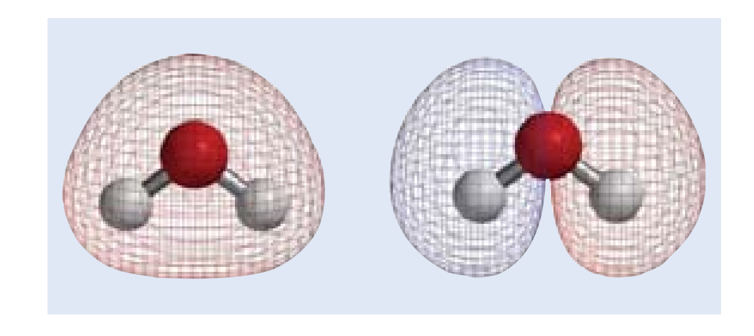


FIGURA 27.28
Estos orbitales moleculares se pueden identificar con los enlaces O–H del agua.

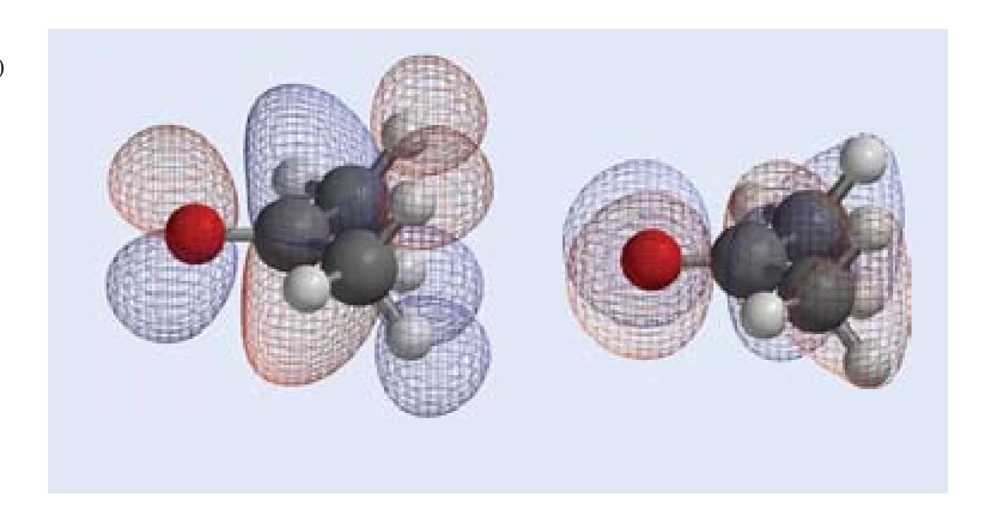
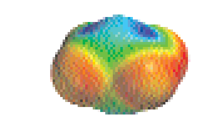


FIGURA 27.29
El LUMO (izquierda) y HOMO (derecha) de la acetona, identifican regiones donde es probable que ocurra el ataque electrofílico y nucleofílico, respectivamente.

ciones químicas proceden fácilmente, mientras que otras no lo hacen. Por ejemplo, el hecho de que el HOMO del cis-1,3-butadieno es capaz de interactuar favorablemente con el LUMO en el eteno, sugiere que las dos moléculas están listas para combinar de forma concertada para formar ciclohexano en un proceso llamado ciloadición de Diels-Alder. Este proceso se describe en la Figura 27.30. Por otra parte, la interacción entre el HOMO de un eteno y el LUMO del otro eteno no es favorable, como se ilustra en la Figura 27.31 y no es de esperar que la adición concertada forme ciclobutano. Las reacciones que están permitidas o prohibidas debido a la simetría molecular se han colectado bajo lo que se conoce como reglas de "Woodward-Hoffmann". Por su trabajo, Hoffmann y Fukui compartieron en Premio Nobel de Química en 1981.



Problemas P27.26–P27.31

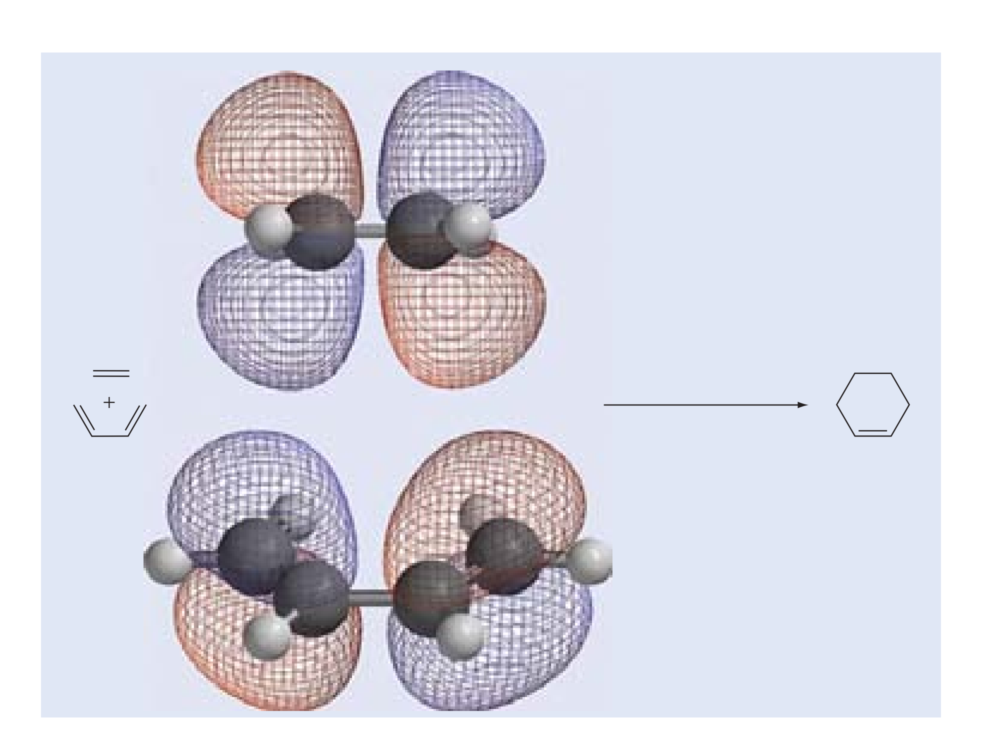


FIGURA 27.30
El HOMO del butadieno (abajo) es capaz de interactuar con el LUMO del eteno (arriba), resultante de la cicloadición, en conformidad con el experimento.

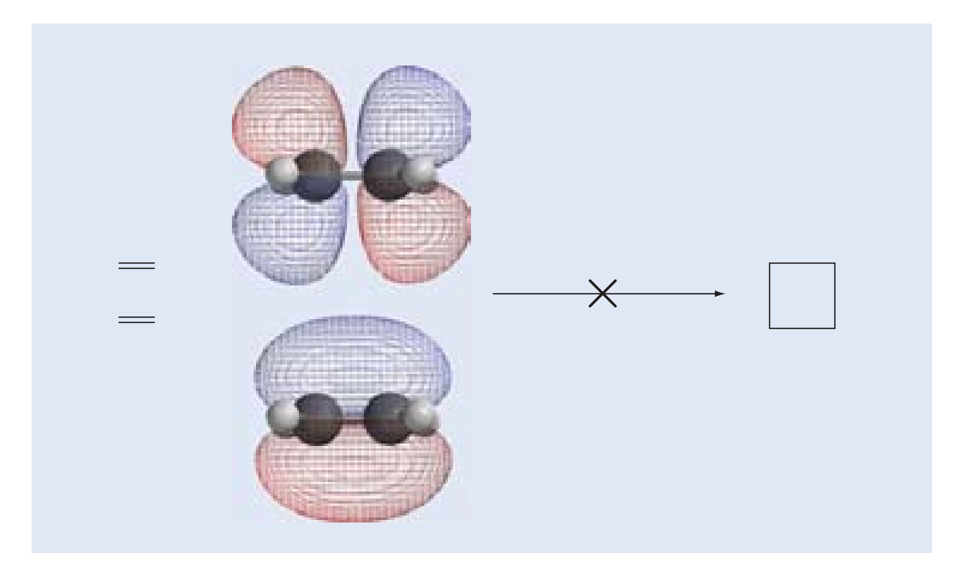


FIGURA 27.31
El HOMO del eteno (abajo) no es capaz de interactuar con el correspondiente LUMO (arriba), sugiriendo que no es probable que ocurra la cicloadición, en acuerdo con el experimento.

27.9.3 Densidad electrónica

La densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})$, es una función de las coordenadas $\mathbf{r}$, definidas de forma que $\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ es el número de electrones en un pequeño volumen $d\mathbf{r}$. Esto es lo que se mide en un experimento de difracción de rayos X. La densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ se escribe en términos de una suma de productos de las funciones de base, ϕ_μ:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu}^{\text{funciones de base}} \sum_{\nu} P_{\mu\nu}\phi_\mu(\mathbf{r})\phi_\nu(\mathbf{r}) \tag{27.66}$$

donde $P_{\mu\nu}$ son elementos de la matriz densidad [Ecuación (27.27)]. La densidad electrónica se puede visualizar en términos de una superficie (una superficie de densidad electrónica) con el tamaño y forma de la superficie dados por el valor de la densidad, por ejemplo de la ciclohexanona en la Figura 27.32.

Dependiendo del valor, las superficies de isodensidad pueden servir bien para localizar los átomos (imagen izquierda de la Figura 27.32), para delinear los enlaces químicos (imagen del centro), o para indicar el tamaño y forma molecular global (imagen de la derecha). Las regiones de densidad electrónica más elevada rodean a los átomos pesados (no hidrógenos) de una molécula. Esta es la base de la cristalografía de rayos X, que localiza los átomos identificando regiones de alta densidad electrónica. Son también interesantes las regiones de baja densidad electrónica. Por ejemplo, una superficie de isodensidad 0.1 electrón/ua^3 para la ciclohexanona comporta, esencialmente, la misma información que un modelo de estructura del esqueleto convencional, esto es, describe las posiciones de los enlaces. Una superficie de 0.002 electrón/ua^3 proporciona el mejor ajuste a los modelos de espacio relleno convencionales y, por tanto, sirve para representar el tamaño y la forma molecular global. Como en le caso del modelo de espacio relleno, esta definición de tamaño molecular es completamente arbitraria (excepto que coincide mucho con los datos experimentales sobre cómo se ajustan los átomos en los sólidos cristalinos). Una parámetro único, a saber, el valor de la densidad electrónica en la superficie, ha reemplazado la serie de radios atómicos empleados en los modelos de espacio relleno. Estas dos últimas superficies de densidad electrónica se examinan con más detalle en la sección siguiente.

27.9.4 ¿Donde están los enlaces en una molécula?

Una superficie de densidad electrónica se puede emplear para revelar la posición de los enlaces en una molécula. Desde luego, los químicos emplean rutinariamente una variedad de tácticas para describir el enlace químico, comprendiendo desde dibujos a lápiz (estructuras de Lewis) a modelos físicos tales como los modelos de Dreiding. La ventaja más importante de las superficies de densidad electrónica es que se pueden aplicar a elucidar los enlaces y no sólo a describir los enlaces, en aquellos casos en que se conoce la posición de los enlaces. Por ejemplo, la superficie de densidad electrónica del diborano (Figura 27.33) muestra, claramente, una

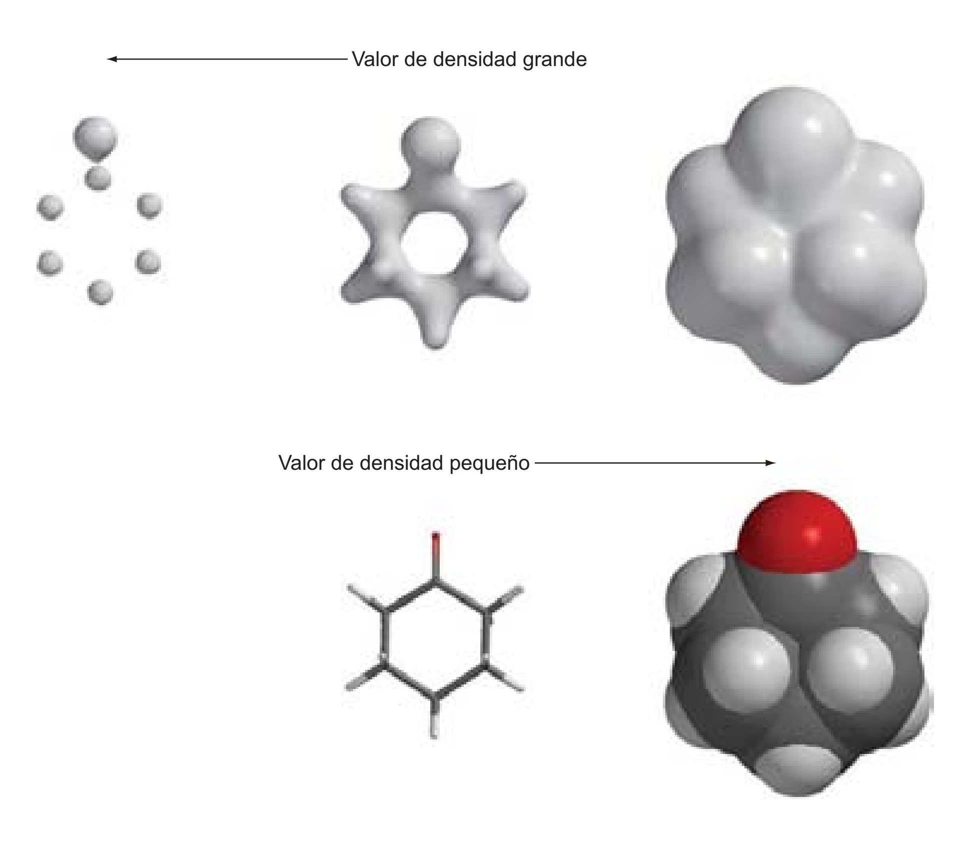


FIGURA 27.32
Superficies de densidad electrónica de la ciclohexanona, correspondientes a tres valores diferentes de la densidad electrónica: 0.4 electrón/ua^3 (izquierda), 0.1 electrón/ua^3 (centro), y 0.002 electrón/ua^3 (derecha). Los modelos de esqueleto y de espacio relleno convencionales aparecen debajo de las dos últimas superficies de densidad electrónica.

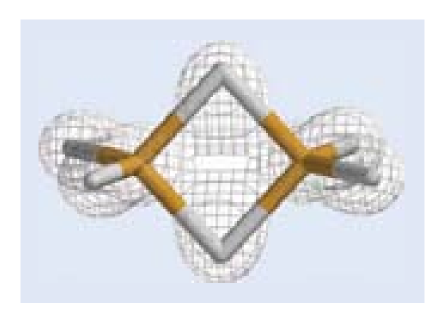
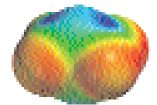


FIGURA 27.33
Una superficie de densidad electrónica del diborano muestra que no hay enlace boro – boro.



Problema P27.32

FIGURA 27.34
Dos posibles estructuras Lewis del diborano que difieren solamente en que una tiene enlace boro–boro.

molécula con muy poca densidad electrónica concentrada entre los dos boros. Este hecho sugiere que la estructura apropiada de Lewis de las dos mostradas en la Figura 27.34, es la que le falta un enlace boro–boro, en lugar de la que muestra los dos boros directamente enlazados.

Otra importante aplicación de la superficie de densidad electrónica es la descripción del enlace en los estados de transición. Un ejemplo es la pirólisis del formiato de etilo, dando lugar a ácido fórmico y etileno, que se ilustra en la Figura 27.35. La superficie de densidad electrónica ofrece una clara evidencia del estado de transición avanzando, significando que el enlace CO está casi totalmente pegado y el hidrógeno que migra está más estrechamente enlazado al oxígeno (como en el producto) que al carbono (como en el reactante).

27.9.5 ¿Cómo es de grande una molécula?

El tamaño de una molécula se puede definir de acuerdo a la cantidad de espacio que ocupa en un líquido o en un sólido. El modelo denominado de espacio relleno o CPK se ha formulado para visualizar el tamaño molecular basado en el ajuste de datos experimentales a una serie de radios atómicos (uno para cada tipo de átomo). Pese a que este simple modelo es globalmente notablemente satisfactorio, produce algunos casos problemáticos, en particular para átomos que pueden adoptar diferentes estados de oxidación, por ejemplo Fe^0 en $FeCO_5$ frente a Fe^{II} en $FeCl_4^{2-}$.

Debido a que los electrones —no los que unen los núcelos— dictan el tamaño molecular global, la densidad electrónica proporciona una medida alternativa de cuánto espacio realmente ocupan las moléculas. A diferencia de los modelos de espacio relleno, las superficies de densidad electrónica responden a los cambios en el entorno químico y permiten que los átomos se ajusten a sus tamaños en respuesta a los diferentes entornos. Un ejemplo extremo tiene que ver con el tamaño del hidrógeno en los hidruros de los grupos principales.

Como vemos en la Figura 27.36, las superficies de densidad electrónica revelan que el hidrógeno en el hidruro de litio es mucho mayor que en el fluoruro de hidrógeno, consistentes con el hecho de que el primero actúa como base (dador de hidruro), mientras que el último actúa como ácido

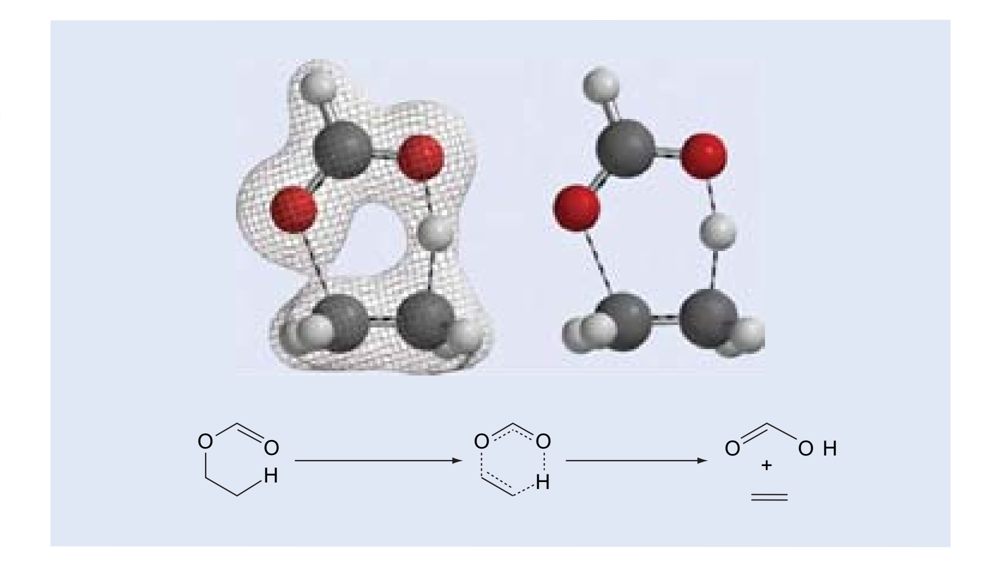
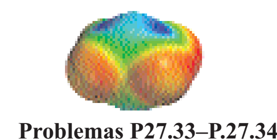


FIGURA 27.35
Una estructura de densidad electrónica para el estado de transición en la pirólisis del formiato de etilo muestra un anillo de seis miembros consistente con la descripción de Lewis convencional mostrada en el esquema de reacción.



Problemas P27.33–P.27.34

(dador de protones). El tamaño del hidrógeno en el hidruro de berilio, borano, metano, amoniaco y agua son intermedios y siguen la ordenación de las electronegatividades del átomo pesado.

27.9.6 Potencial electrostático

El potencial electrostático, ε_p, se define como la energía de interacción de una carga puntual positiva localizada en p con los núcleos y electrones de una molécula:

$$\varepsilon_p = \sum_A^{núcleos} \frac{e^2 Z_A}{4\pi\varepsilon_0 R_{Ap}} - \sum_\mu^{funciones\ de\ base} \sum_\nu P_{\mu\nu} \int \frac{\phi_\mu^*(\mathbf{r})\phi_\nu(\mathbf{r})}{r_p} d\mathbf{r} \tag{27.67}$$

Nótese que el potencial electrostático representa un balance entre la repulsión de la carga puntual por los núcleos y la atracción de la carga puntual por los electrones. $P_{\mu\nu}$ son elementos de la matriz densidad [*véase* la Ecuación (27.27)] y ϕ son las funciones de base.

27.9.7 Visualización de los pares solitarios

La regla del octeto dicta que cada átomo del grupo principal en una molécula estará rodeado por ocho electrones de valencia. Estos electrones pueden estar localizados en los enlaces (dos elec-

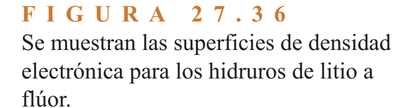
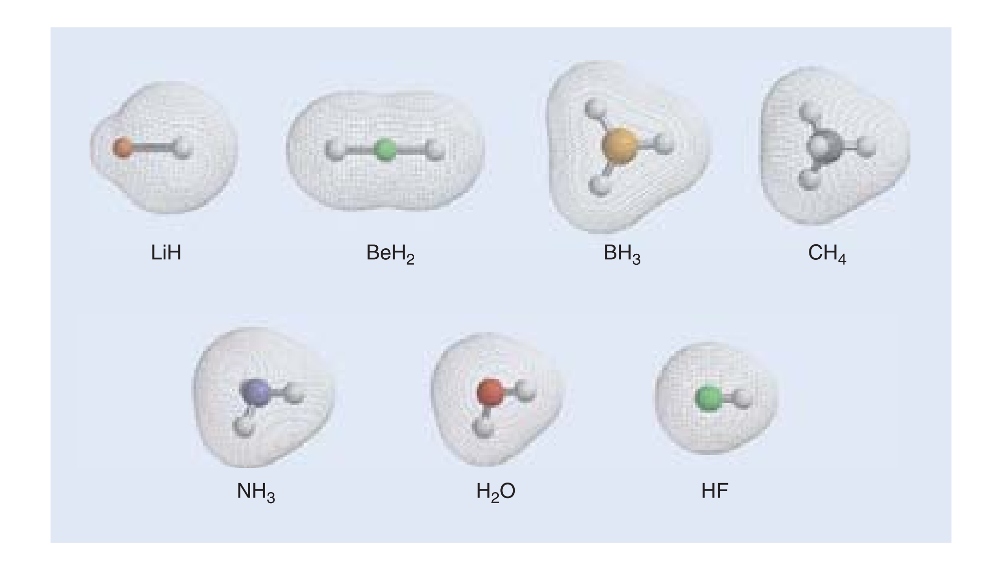


FIGURA 27.36
Se muestran las superficies de densidad electrónica para los hidruros de litio a flúor.



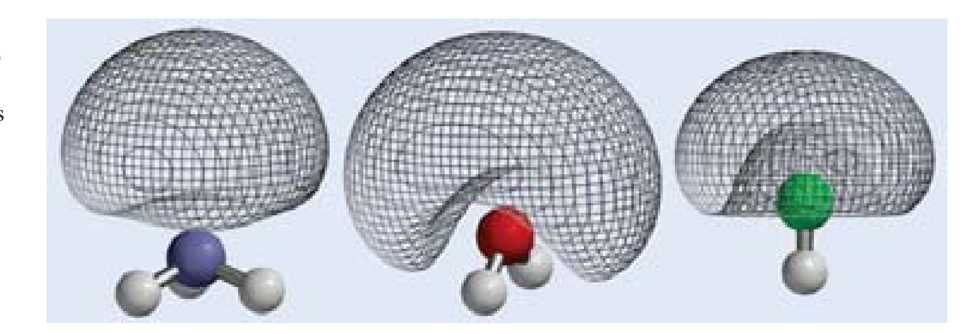


FIGURA 27.37
Las superficies de potencial electrostático del amoniaco (izquierda), agua (centro) y fluoruro de hidrógeno (derecha) son útiles describiendo pares solitarios.

trones en un enlace simple, cuatro en un doble enlace y así sucesivamente) o bien pueden permanecer en el átomo como electrones no enlazantes o pares solitarios. Pese a que realmente no podemos ver los electrones, podemos ver sus consecuencias (los átomos con los que se establece enlace). Sobre esta base, los pares solitarios parecerían ser completamente invisibles, debido a que no hay átomos indicadores. Sin embargo, el hecho de que los electrones en los pares solitarios sean altamente accesibles sugiere lo contrario. Las regiones del espacio en torno a una molécula donde el potencial es negativo indica un exceso de electrones. Para extender esto a que los pares solitarios representan entornos ricos en electrones deben revelarlo las superficies de potencial electrostático. Un buen ejemplo lo proporcionan las superficies de potencial electrostático negativo del amoniaco, agua y fluoruro de hidrógeno, como se muestra en la Figura 27.37.

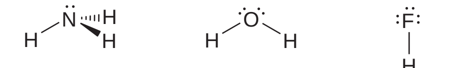
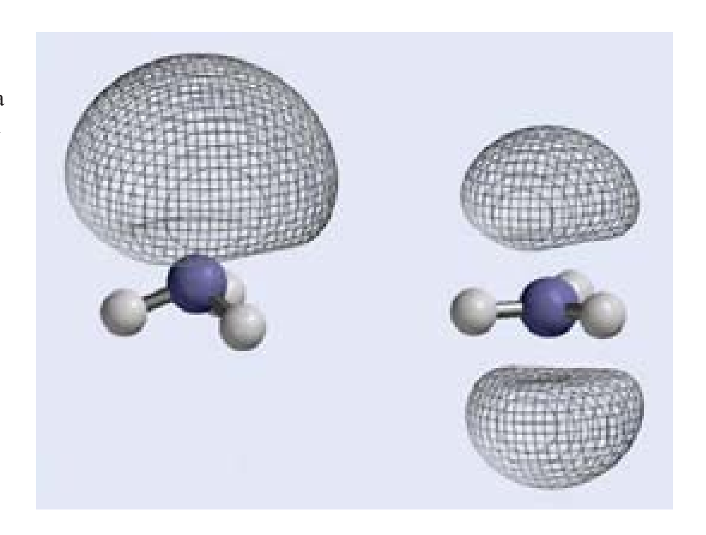


FIGURA 27.38
Las estructuras de Lewis para el amoniaco, agua y fluoruro de hidrógeno.

La región rica en electrones en el amoniaco tiene forma de lóbulo apuntando en la cuarta dirección del tetraedro, mientras que en el agua toma la forma de una media luna ocupando dos posiciones del tetraédro. A primera vista, la superficie de potencial electrostático del fluoruro de hidrógeno es casi idéntica a la del amoniaco. Un examen más detenido revela que en lugar de dirigirse hacia afuera del flúor (como apunta afuera en el amoniaco), la superficie encierra al átomo. Después de todo, estas tres superficies resultan ser completamente coherentes son enteramente consistentes con las estructuras de Lewis convencionales para los tres hidruros mostrados en la Figura 27.38.

En la Figura 27.39 se muestra una comparación que relaciona las superficies de potencial electrostático para el amoniaco en sus dos geometrías, la piramidal observada y la plana trigonal que es inestable. Como mencionamos previamente, la primera describe un lóbulo apuntando en la cuarta dirección tetraédrica y la superficie de potencial electrostático para la disposición trigonal plana muestra dos lóbulos iguales fuera del plano. Esto es, desde luego, consistente con el hecho de que el amoniaco piramidal tiene momento dipolar (con el final negativo apuntando en la dirección del par solitario), mientras que el amoniaco plano no tiene momento dipolar.

FIGURA 27.39
Las superficies de potencial electrostático muestran que el par solitario está dirigido a una cara del amoniaco piramidal, pero está igualmente distribuido en ambas caras del amoniaco plano.



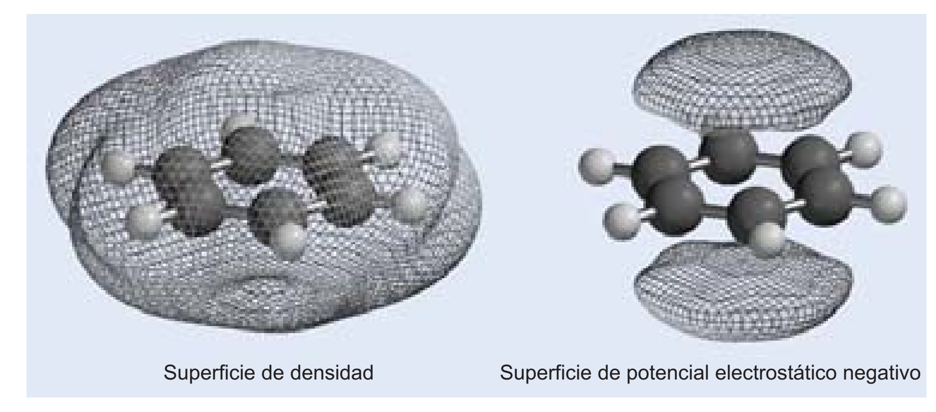


FIGURA 27.41
Se muestran una superficie de densidad eléctrónica y una superficie de potencial electrostático negativa para el benceno.

Problema P27.35

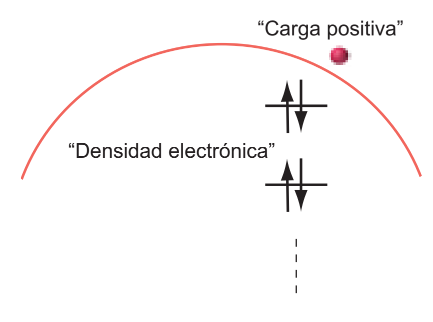


FIGURA 27.40
Un mapa de potencial electrostático muestra el valor del potencial electrostático en todas las posiciones de una superficie de densidad electrónica (correspondiente al tamaño y forma).

27.9.8 Mapas de potencial electrostático

Como mencionamos anteriormente, podemos construir un modelo gráfico que describa simultáneamente dos magnitudes diferentes. La forma más común de hacerlo es representar una de las magnitudes como una superficie y la otra magnitud como un valor coloreado encima de la superficie. La gráfica resultante se denomina mapa de propiedad. El mapa de propiedad más utilizado es el mapa de potencial electrostático, descrito esquemáticamente en la Figura 27.40. Esto da el valor del potencial electrostático en las posiciones de una superficie particular, más comúnmente una superficie de densidad electrónica correspondiente al tamaño molecular total.

Para ver cómo se construye un mapa de potencial electrostático (y por analogía cualquier mapa de propiedad), primero consideremos tanto superficie de densidad como la superficie de potencial electrostático (negativo) para el benceno, como se muestra en la Figura 27.41. Ambas superficies expresan estructura. La superficie de densidad revela el tamaño y forma del benceno y la superficie de potencial electrostático negativo indica en qué regiones en torno al benceno existe un potencial electrostático particular (negativo).

A continuación, consideremos la construcción de un mapa de valores del potencial electrostático sobre la superficie de densidad (un mapa de potencial electrostático), usando colores para designar los valores del potencial. Esto deja inalterada la superficie de densidad (en cuanto representa el tamaño y forma del benceno), pero reemplaza la imagen en escala de grises (transmitiendo solamente información estructural) con una imagen de color (transmitiendo el valor del potencial electrostático además de la estructura). En la Figura 27.42 se presenta un mapa electrostático del benceno. Los colores cerca del rojo representan los valores negativos grandes del potencial, mientras que los colores cerca del azul representan valores positivos grandes (naranja, amarillo y verde representan valores intermedios del potencial). Nótese que el sistema π es rojo, consistente con la superficie de potencial (negativa) mostrada previamente.

Los mapas de potencial electrostático se usan para una miriada de propósitos distintos de transmitir rápidamente qué regiones de una molécula son probablemente ricas en electrones y cuáles son probablemente pobres de electrones. Por ejemplo, se pueden usar para distinguir entre moléculas en las que la carga está localizada de aquellas en las que está deslocalizada.

En la Figura 27.43 se comparan los mapas de potencial electrostático para las estructuras planas (arriba) y perpendiculares (abajo) del catión bencilo. La última revela una concentración pesada de carga positiva (color azul) en el carbono bencílico y perpendicular al plano del anillo. Esto es consistente con la noción de que sólo se puede dibujar una única estructura de Lewis. Por otro lado, el catión de bencilo plano no muestra tal desarrollo de carga positiva en el carbono bencílico, sino más bien deslocalización entre los carbonos *orto* y *para* del anillo, consistente con el hecho de que se puedan dibujar varias estructuras de Lewis.

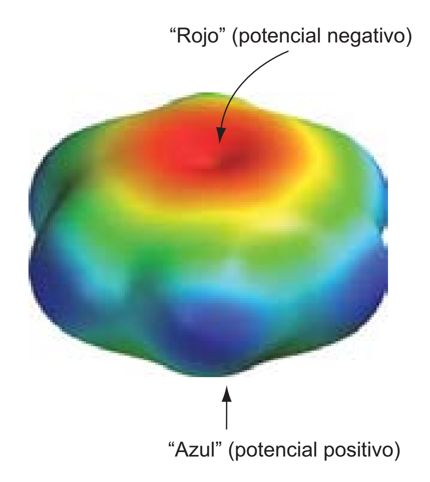
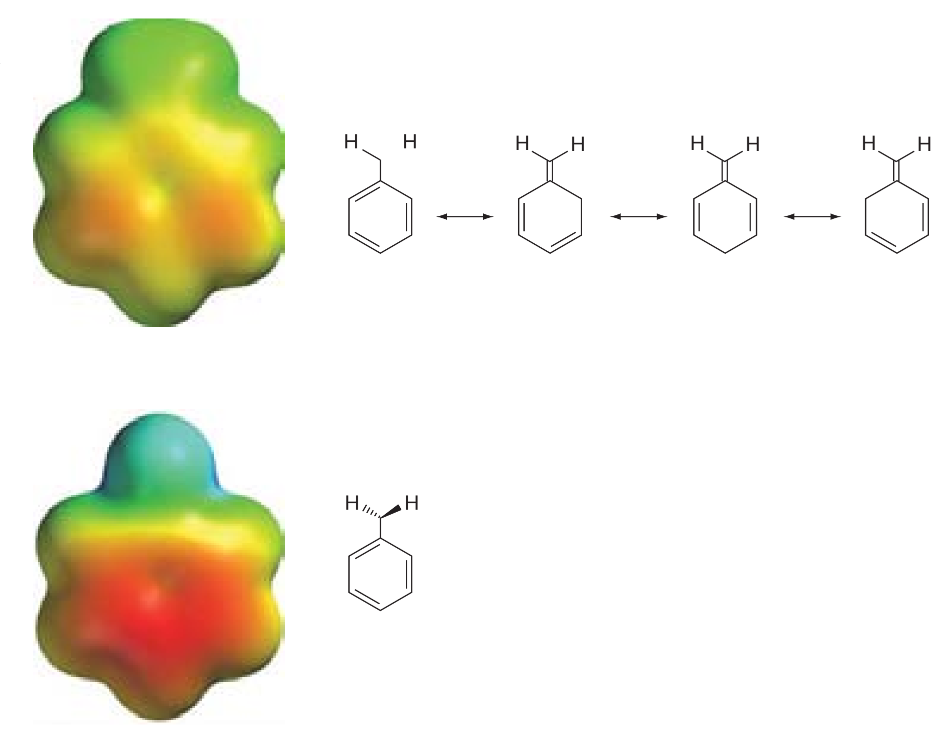
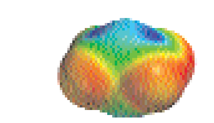


FIGURA 27.42
Mapa de potencial electrostático del benceno.

FIGURA 27.43
Un mapa de potencial electrostático para el cation bencilo plano (arriba) muestra deslocalización de la carga positiva, mientras que para el catión bencilo perpendicular (abajo) muestra localización de carga.



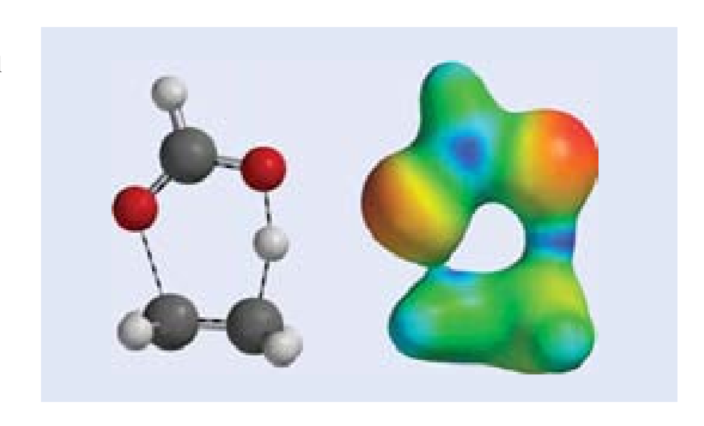
Los mapas de potencial electrostáticos se pueden emplear, también, para caracterizar los estados de transición en las reacciones químicas. Un buen ejemplo es la pirólisis del formiato de etilo (que da lugar a ácido fórmico y etileno):



Problemas P27.36–P27.37

Aquí, el mapa de potencial electrostático mostrado en la Figura 27.44 (basado en la superficie de densidad electrónica apropiada para identificar los enlaces) muestra claramente que el hidrógeno que se transfiere (desde el carbono al oxígeno) está cargado positivamente, esto es, es un electrófilo.

FIGURA 27.44
Un mapa de potencial electrostático es útil para la descripción de la distribución de carga del estado de transición en la pirólisis del formiato de etilo.



27.10 Conclusión

Los cálculos quimicocuánticos han llegado a ser rápidamente una alternativa viable a los experimentos como un medio de investigar en Química. Continuando los rápidos avances de la tecnología del hardware y del software del computador, han seguido esta tendencia y han dado lugar a una amplia incorporación a las principales formas de trabajo de los químicos. Los cálculos ya son capaces de dar cuenta apropiadamente de la estructura y energética molecular, entre otras importantes manitudes. Quizás lo más intrigante es la capacidad de los cálculos para tratar moléculas altamente reactivas, que pueden ser difíciles de sintetizar y los estados de transición de las reacciones, que no se pueden observar de ninguna forma. De acuerdo con esto, los cálculos abren enteramente nuevas vías para la investigación química.

Los cálculos quimicocuánticos tienen limitaciones. El más notable es la relación entre precisión y coste. Los modelos quimicuánticos prácticos no siempre dan lugar a resultados que sean suficientemente precisos para, realmente, ser de valor y los modelos que son capaces de proporcionar resultados suficientemente precisos, pueden no ser prácticos todavía para un sistema de interés. En segundo lugar, un número importante de magnitudes para los químicos todavía no se pueden obtener rutinaria y fiablemente a partir de cálculos. La limitación más importante, sin embargo, es que la mayoría de los cálculos se aplican estrictamente a moléculas aisladas (fase gas), mientras mucha, sino la mayor parte de la química se lleva a cabo en disolución. Es preciso desarrollar modelos prácticos que tengan en cuenta al disolvente y comprobar para determinar su precisión y limitaciones.

El pronóstico está muy claro. Su generación tendrá a disposición un rango total de herramientas poderosas para explorar y comprender la Química, justamente como las generaciones anteriores proporcionaron tecnologías tales como el láser para explotar. Todo forma parte de la evolución natural de la Ciencia.

Vocabulario

análisis de población de Mulliken
aproximación de Born-Oppenheimer
aproximación combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO)
aproximación de core congelado
aproximación de Hartree-Fock
base de polarización
base STO-3G
base de valencia desdoblada
base mínima
confórmero
consistente en tamaño
constante de velocidad
controlado termodinámicamente
coordenada de reacción
coordenadas normales
determinante de Slater
disociación de enlace homolítica
ecuación de Schrödinger electrónica
energía de activación
energía de correlación
energía Hartree-Fock
estado de transición último
exotérmico
factor preexponencial
funciones contraídas
funciones de polarización
funciones difusas
funciones gausianas
frecuencias armónicas
intermedio reactivo
interacción de configuraciones completa
mapa de potencial electrostático
método CID
método CIS
modelo Hartree-Fock
modelo teórico
modelos correlacionados
modelos Møller-Plesset
orbital molecular más alto ocupado (HOMO)
orbital molecular más bajo desocupado (LUMO)
orbitales moleculares frontera
orbitales tipo Slater
potencial electrostático
procedimiento del campo autoconsistente (SCF)
producto termodinámico
promociones dobles de electrones
promociones simples de electrones
química del modelo teórico
reacciones controladas por difusión
superficies de densidad electrónica
teoría del funcional de la densidad
variacional

Problemas

P27.1 La suposición de que la coordenada de reacción para ir de *gauche* a *anti* *n*-butano es una simple torsión es una simplificación, debido a que no hay duda de que ocurren otros cambios geométricos durante la rotación en torno al enlace carbono–carbono, por ejemplo cambios en las longitudes y ángulos de enlace. Examine el perfil de energía del *n*-butano (“n-butane” en Spartan’04 CD-ROM) y represente el cambio de la distancia del enlace central CC y el ángulo de enlace CCC en función del ángulo de torsión. ¿Son la longitud de enlace y el ángulo de enlace casí idénticos o significativamente diferentes (>0.02 Å y >2°) para las dos formas de equilibrio del *n*-butano? ¿Son los dos parámetros casí idénticos o significativamente diferentes entre la forma *anti* y cualquiera, o ambos estados de transición? Explique los resultados.

P27.2 El amoniaco proporciona un ejemplo particularmente simple de la dependencia de las frecuencias vibracionales con las masas atómicas y el uso de las frecuencias vibracionales para distinguir entre una molécula estable y un estado de transición. Examine primero el espectro vibracional del amoniaco piramidal (“ammonia” en Spartan’04 CD-ROM).

a. ¿Cuántas frecuencias vibracionales hay? ¿Cómo está relacionado este número con el número de átomos? ¿Son todas las frecuencias números reales o hay uno o más números imaginarios? Describa el movimiento asociado a cada frecuencia y caracterice cada una como si fuera principalmente una tensión de enlace, flexión del ángulo o una combinación de los dos. ¿Es más fácil la tensión del enlace o la flexión del ángulo? ¿Los movimientos de tensión implican cada uno un único enlace NH o combinaciones de dos o tres enlaces?

b. A continuación, consideremos los cambios de las frecuencias vibracionales del amoniaco como resultado de substituir deuterios por hidrógenos (“perdeuteroammonia” en Spartan’04 CD-ROM). ¿Son las frecuencias del ND_3 más grandes, más pequeñas, o inalteradas con respecto a las del NH_3? ¿Son los cambios mayores para los movimientos que son principalmente tensión del enlace o movimientos que son principalmente flexión del ángulo?

c. Finalmente, examine el espectro vibracional de una molécula de amoniaco obligada a la geometría plana (“planar ammonia” en Spartan’04 CD-ROM). ¿Son todas las frecuencias números reales? Si no, describa los movimientos asociados con cualquiera de las frecuencias imaginarias y relaciónelos con el correspondiente movimiento(s) en la forma de equilibrio piramidal.

P27.3 La presencia del grupo carbonilo en una molécula se confirma, fácilmente, por una línea intensa en el espectro infrarrojo en torno a 1700 cm^{-1}, que corresponde a la vibración de tensión del C=O. Localice esta línea en el espectro infrarrojo calculado de la acetona (“acetone” en Spartan’04 CD-ROM) y anote su posición en el espectro global (relativa a las posiciones de las otras líneas) y la intensidad de absorción.

a. Especule por qué esta línea es un diagnóstico fiable de la funcionalidad del carbonilo.

b. Examine el modo de frecuencia más baja de la acetona y el modo de frecuencia más alta. Describa cada uno y relaciónelo con la facilidad relativa de dificultar el movimiento asociado.

P27.4 Los químicos tienen una vista aguda para lo que es estable y lo que no. Por ejemplo, fácilmente reconocen que el radical ciclohexilo es más estable que el radical ciclopentilmetilo, debido a que saben que los anillos de seis miembros son más estables que los anillos de cinco miembros y que es más importante que los radicales secundarios son más estables que los radicales primarios. Sin embargo, mucha química importante no está controlada por lo que es más estable (termodinámica) sino más bien por lo que se forma más rápidamente (cinética). Por ejemplo, la pérdida de bromuro de 6-bromohexeno que da lugar inicialmente al radical hexe-5-enilo, principalmente da lugar como producto al radical ciclopentilmetilo

Br
Bu_3SnH
AIBN
Δ
17%
Reagrupamiento
81%
2%

Las dos posibles interpretaciones de los resultados experimentales son que la reacción está controlada termodinámicamente pero que nuestra interpretación de la estabilidad del radical es errónea, o que la reacción está controlada cinéticamente.

a. Primeramente, véase si puede rechazar la primera posibilidad. Examine las estructuras y las energías totales de los radicales ciclohexilo y ciclopentilmetilo (“cyclohexyl and cyclopentylmethyl radicals” en Spartan’04 CD-ROM). ¿Qué radical es más estable (energía más baja), ciclohexilo o ciclopentilmetilo? ¿Es suficientemente grande la diferencia de energía, de forma que sólo el radical más estable es el que probablemente se observa? (Recuerde que a temperatura ambiente una diferencia de energía de12 kJ/mol corresponde a una proporción de producto de > 99:1.) ¿Se concluye que el anillo cerrado está bajo control termodinamico?

b. El siguiente objetivo es establecer qué anillo cerrado es más fácil para el radical ciclohexilo o para el radical ciclopentilmetilo; esto es, ¿qué producto, ciclohexano o metilciclopentano es el producto cinético? Examine las estructuras y energías totales de los estados de transición para

los dos anillos cerrados (“to cyclohexyl and cyclopentylmethyl radicals” en Spartan’04 CD-ROM). ¿Qué radical se forma más fácilmente, ciclohexilo o ciclopentilmetilo?

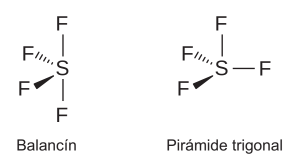
c. Consideremos las siguientes relaciones entre la diferencia energía del estado de transición, $\Delta E^{\ddagger}$ y la proporción de productos mayor a menor (cinética), calculado a partir de la distribución de Boltzmann:

$\Delta E^{\ddagger}$ (kJ/mol)	Mayor : Menor (temperatura ambiente)
4	~90:10
8	~95:5
12	~99:1

¿Cuál es la ratio aproximada de productos sugerida por los cálculos? ¿Cómo se compara esto con lo observado? ¿Se concluye que el anillo cerrado está bajo control cinético?

P27.5 La teoría VSEPR (repulsión de pares de electrones del estado de valencia-RPECV) se formuló para anticipar la geometría local en torno a un átomo, en una molécula (véase la discusión en la Sección 25.1). Todo lo que se requiere es el número de pares de electrones que rodean el átomo, descompuesto en pares enlazantes y pares no enlazantes (solitarios). Por ejemplo, el carbono del tetrafloruro de carbono está rodeado por cuatro pares de electrones, todos ellos ocupados en enlaces CF, mientras que el azufre en el tetrafluoruro de azufre está rodeado por cinco pares de electrones, cuatro de los cuales ocupados en enlaces SF y el quinto en un par solitario.

La teoría VSEPR está basada en dos simples reglas. La primera es que los pares de electrones (bien pares solitarios o enlazantes) tratarán de evitar a los demás todo lo posible. Así, dos pares de electrones dan lugar a una geometría lineal, tres pares a una geometría plana trigonal, cuatro pares a una geometría tetraédrica, cinco pares a una geometría bipiramidal trigonal y seis pares a una geometría octaédrica. Pese a que este conocimiento es suficiente para asignar una geometría a una molécula, tal como el tetracloruro de carbono (tetraédrica), no es suficiente especificar la geometría de una molécula tal como el tetrafluoruro de azufre. ¿Supone el par solitario una posición *ecuatorial* en la bipirámide trigonal dando lugar a una geometría balancín, o una posición *axial* dando lugar a una geometría piramidal trigonal?



Balancín   Pirámide trigonal

La segunda regla, que los pares solitarios ocupan más espacio que los enlaces, clarifica la situación. La geometría balancín en la que el par solitario está a 90° de los dos enlaces SF y 120° de los otros dos enlaces, es preferible a la geometría piramidal trigonal en la que los tres enlaces forman 90° con el par solitario.

Pese a que la teoría VSEPR es fácil de aplicar, sus resultados son estríctamente cualitativos y, a menudo, de valor limitado. Por ejemplo, pese a que el modelo nos dice que el tetrafluoruro de azufre adopta una geometría balancín, no revela si la estructura de pirámide trigonal (o cualquier otra estructura) está en un mínimo de energía y si es así ¿cuál es su energía relativa a la forma de balancín? También tiene poco que decir además de que hay presentes seis pares de electrones. Por ejemplo, la teoría VSEPR nos dice que el hexafluoruro de xenón no es octaédrico, pero no nos dice qué geometría tiene realmente la molécula. Los cálculos de orbitales moleculares Hartree-Fock molecular proporcionan una alternativa.

a. Optimice la estructura de SF_4 en una geometría balancín (simetría C_{2v}) usando el modelo HF/3-21G y calcule las frecuencias vibracionales (el espectro infrarrojo). Este cálculo es necesario para verificar que la energía es la de un mínimo. A continuación, optimice la geometría de SF_4 en una geometría piramidal trigonal y calcule sus frecuencias vibracionales.

¿Es la estructura balancín un mínimo de energía? ¿A qué da lugar esta conclusión? ¿Es más baja la energía que corresponde a la estructura piramidal trigonal de acuerdo con la teoría VSEPR? ¿Cuál es la diferencia entre las dos formas? ¿Es suficientemente pequeña para que ambas se pudieran realmente observar a temperatura ambiente? ¿Es la estructura piramidal trigonal un mínimo de energía?

b. Optimice la geometría de XeF_6 en una geometría octaédrica (simetría O_h) usando el modelo HF/3-21G y las frecuencias vibracionales calculadas. A continuación, optimize XeF_6 en una geometría que esté distorsionada a partir del octaedro (preferiblemente una geometría con simetría C_1) y calcule sus frecuencias vibracionales. ¿Es la forma octaédrica del XeF_6 un mínimo de energía? ¿Qué da lugar a su conclusión? ¿La distorsión da lugar a una estructura estable de baja energía?

P27.6 Cada uno de los carbonos del etano está rodeado por cuatro átomos en una geometría aproximadamente tetraédrica; cada carbono del eteno está rodeado por tres átomos en una geometría plana trigonal y cada carbono del acetileno por dos átomos en una geometría lineal. Estas estructuras se pueden comprender sugiriendo que los orbitales de valencia 2*s* y 2*p* del carbono son capaces de combinar bien para producir cuatro híbridos equivalentes sp^3 dirigidos a los cuatro vértices de un tetraedro o tres híbridos equivalentes sp^2 dirigidos hacia los vértices de un triángulo equilátero con un orbital *p* sobrante o dos híbridos *sp* equivalentes dirigidos según línea que une los dos orbitales *p* sobrantes. Los orbitales atómicos 2*p* se extienden más lejos del carbono que el orbital 2s. Por tanto, los híbridos sp^3 se extenderán más lejos que los híbridos sp^2, que a su vez, se extenderán más lejos que los híbridos *sp*. Como consecuencia, los enlaces con híbridos sp^3 serán más largos que con híbridos sp^2, que, a su vez, serán más largos que con híbridos *sp*.

a. Obtenga las geometrías de equilibrio del etano, eteno y acetileno, usando el modelo HF/6-31G*. ¿Es el orden de las longitudes de enlace CH la que es de esperar, sobre la base de los argumentos de hibridación? Usando la longitud de enlace CH del etano como un estándar, ¿cual es el porcentaje de reducción de la longitud de enlace CH en el eteno? y ¿en acetileno?

b. Obtenga las geometrías de equilibrio para el ciclopropano, ciclobutano y ciclohexano usando el modelo HF/6-31G*. ¿Son las longitudes de enlace CH en cada una de estas moléculas, consistente con su incorporación de carbonos con hibridación sp^3? Haga notar cualquier excepción.

c. Obtenga las geometrías de equilibrio para el propano, propeno y propino usando el modelo HF/6-31G*. ¿Es el orden de las longitudes de enlace el mismo que el observado para las longitudes para las longitudes de enlace CH del etano, eteno y acetileno? ¿Son similares las reducciones porcentuales de las longitudes de enlace con respecto al estándar (propano) similar (±10%) a las vistas para el eteno y el acetileno (relativas al etano)?

P27.7 El ángulo de enlace en torno al oxígeno en los alcoholes y éteres, es, típicamente, muy próxima a la tetraédrica (109.5°), pero se abre significativamente en respuesta al apiñamiento estérico extremo, por ejemplo al pasar del alcohol *tert*-butílico a di-*tert*-butil éter:

Me_3C–O–H 109° Me_3C–O–CMe_3 130°

Esto es enteramente consistente con la noción de que mientras los pares solitarios ocupan espacio, se pueden “congelar” para aliviar el apiñamiento. Otra vía para aliviar las interacciones estéricas desfavorables (sin cambiar la posición de los pares solitarios) es incrementar las distancias de enlace CO.

a. Construya alcohol ter- butílico y éter di-ter-butilico y optimizar la geometría de cada uno usando el modelo HF/6-31G*. ¿Están de acuerdo los ángulos de enlace implicados en el oxígeno con los valores dados anteriormente, en particular mirando el aumento observado en el ángulo de enalce? ¿Se ve cualquier alargamiento del enlace CO en el éter sobre la del alcohol? Si no, o si el efecto es muy pequeño (<0.01 Å), especular por qué no.

b. A continuación, consideremos los compuestos análogos del trimetilsilano Me_3SiOH y $Me_3SiOSiMe_3$. Calcular sus geometrías de equilibrio usando el modelo HF/6-31G* . Apuntar cualquier similitud y cualquier diferencia entre las estructuras calculadas de estos compuestos y sus análogos *ter*-butilos. En particular, ¿se ve cualquier apertura del ángulo de enlace implicando al oxígeno, en respuesta al aumento del apiñamiento estérico? ¿Se ve alargamiento del enlace SiO en el éter sobre la del alcohol? Si no, rationalizar lo que se ve.

P27.8 El agua contiene dos hidrógenos ácidos que pueden actuar como dadores de enlaces de hidrógeno y dos pares solitarios que pueden actuar como aceptores de enlaces de hidrógeno:

Hidrógenos ácidos dadores de enlace de hidrógeno | Pares solitarios aceptores de enlace de hidrógeno

Dado que todos están tetraédricamente dispuestos en torno al oxígeno, esto sugiere dos estructuras razonables para el dímero del agua, $(H_2O)_2$, una con un enlace de hidrógeno único y una con dos enlaces de hidrógeno:

Mientras que el segundo parece hacer mejor uso de los atributos del agua, haciendo eso, impone restricciones geométricas al dímero.

Construir las dos estructuras del dímero. Tener en cuenta que la distancia del enlace de hidrógeno (O. . . H) es, típicamente, del orden de 2 Å. Optimizar la geometría de cada uno, usando el modelo HF/6-31G* y, siguiendo esto, calcular las frecuencias vibracionales.

¿Qué estructura, enlace de hidrógeno simple o doble, es más estable? ¿Es la otra estructura (energía más alta), también, un mínimo de energía? Explicar cómo se llega a la conclusión. Si el dímero con un enlace de hidrógeno único es más estable, especular con lo que se ha dicho sobre los requerimientos geométricos de los enlaces de hidrógeno. Basado en la experiencia con el dímero del agua, sugerir una “estructura” para el agua líquida.

P27.9 Durante muchos años, una contreversia ha violentado lo concerniente a las moléculas llamadas “deficientes de electrones”, esto es, moléculas con insuficientes elctrones para formar con dos átomos normales, enlaces de dos electrones. Es típico el catión etilo, $C_2H_5^+$, formado a partir de la protonación del eteno.

Abierta | Puente de hidrógeno

¿Está mejor representada como una estructura de Lewis con una carga positiva completa sobre uno de los carbonos, o como una estructura de puente de hidrógeno en la que la carga está dispersa sobre varios átomos? Construir ambas estructuras, abierta y con puente de hidrógeno para el catión etilo. Optimizar la geometría de cada uno usando el modelo B3LYP/6-31G* y calcular las frecuencias vibracionales. ¿Qué estructura tiene energías más baja, la estructura abierta o la del puente de hidrógeno? ¿Es la estructura de energía más elevada un mínimo de la energía? Explicar la respuesta.

P27.10 Una de las atracciones más poderosas de los cálculos quimicocuánticos sobre los experimentos es sus habilidades para tratar con cualquier sistema molecular, estable o inestable, real o imaginaria. Tomar por ejemplo la legendaria (pero imaginaria) molécula de kriptonita. Su verdadero nombre nos da una fórmula, KrO_2^{2-}, y el hecho de que esta especie es isoelectrónica con la conocida molécula lineal, KrF_2, sugiere que también será lineal.

a. Construir KrF_2 cómo una molécula lineal (F–Kr–F), optimiza su geometría usando el modelo HF/6-31G*, y calcular las frecuencias vibracionales. ¿Es la distancia de enlace calculada KrF próxima al valor experimental (1.89 Å)? ¿Prefiere la molécula ser lineal o quiere flexionarse? Explicar como se puede alcanzar esta conclusión.

b. Construir KrO_2^{2-} como una molécula lineal (o como una molécula angular si el análisis precedente ha demostrado

que KrF_2 no es lineal), optimizar su estructura usando el modelo HF/6-31G*, y calcular las frecuencias vibracionales calculadas. ¿Cual es la estructura de KrO_2^{-2}?

P27.11 La discusión del modelo VSEPR de la Sección 25.1 sugiere fallos, en particular en CaF_2 y $SrCl_2$ que (de acuerdo con VSEPR) serán lineales, pero que son angulares y en SeF_6^{-2} y $TeCl_6^{-2}$ que no serán octaédricas, pero aparentemente lo son. ¿Realmente son fallos o la discrepancia está ligada al hecho de que las estructuras experimentales corresponden al sólido, en lugar de a la fase gas (moléculas aisladas)?

a. Obtenga las geometrías de equilibrio para las lineales CaF_2 y $SrCl_2$ y calcule también las frecuencias de vibración (espectro infrarrojo). Use el modelo HF/3-21G, que ha demostrado realmente tener éxito al describir las estructuras de las moléculas inorgánicas del grupo principal. ¿Son las estructuras lineales del CaF_2 y $SrCl_2$ realmente mínimos de la energía? Elaborelo. Si una po ambas no lo son, repetir la optimización partiendo de una geometría angular.

b. Obtenga las geometrías de equilibrio para SeF_6^{-2} y $TeCl_6^{-2}$ octaédricos y también calcular las frecuencias vibracionales. Usar el modelo HF/3-21G. ¿Son las estructuras octaédricas del SeF_6^{-2} y $TeCl_6^{-2}$ realmente un mínimo de la energía? Elabórelo. ¿Si una o ambas no lo son, repetir la optimización, partiendo con las estructuras distorsionadas (preferiblemente con simetría C_1).

P27.12 La bencina se ha considerado mucho como intermedio en la substitución aromática nucleofílica, por ejemplo,

Cl — $+OH^{Đ}$, $-H_2O$, $-Cl^{Đ}$ → [Bencina] — $+OH^{Đ}$, $-H_2O$ → OH

Pese a que la geometría de la bencina no se ha establecido concluyentemente, todavía, el resultado de un experimento marcado con ^{13}C deja poca duda de que son equivalentes dos posiciones (adyacentes) en el anillo, :

Cl* — KNH_2, NH_3 → [*] → NH_2* + NH_2 (*) ; 1 : 1 ; * = ^{13}C

Hay un informe, aunque controvertido, en el que se ha resgistrado el espectro infrarrojo dela bencina atrapada en una matriz a baja temperatura. Además, la línea del espectro en 2085 cm^{-1} se ha asignado al modo de tensión del enlace triple incorporado.

Optimize la geometría de la bencina, usando el modelo HF/6-31G* y calcule las frecuencias vibracionales. Como referencia, lleve a cabo los mismos cálculos para el 2-butino. Localice la frecuencia de tensión C≡C en el 2-butino y determine un factor de escala apropiado para conseguir coincidencia con la correspondiente frecuencia experimental (2240 cm^{-1}). Entonces, identifique la vibración correspondiente a la tensión del triple enlace de la bencina y aplique el mismo factor de escala a esta frecuencia. Finalmente, represente gráficamente el espectro infrarrojo calculado de la bencia y del 2-butino.

¿En la geometría calculada para la bencina se incorpora un enlace triple formado totalmente? Compare con el enlace del 2-butino como estándar. Localice el movimiento vibracional del benceno, correspondiente a una tensión del triple enlace. ¿Es la correspondiente frecuencia (escalada) significativamente diferente (>100 cm^{-1}) de la frecuencia asignada en la investigación experimental? Si lo es, ¿somos capaces de localizar cualquier frecuencia a partir de los cálculos que se ajustarían con la asignación del modo de la bencina a 2085 cm^{-1}? Elabórelo. ¿Proporciona la representación infrarroja evidencia adicional para o frente a la observación experimental? (Pista: Mire la intensidad de la tensión del triple enlace del 2-butino.)

P27.13 Todos los químicos saben que el benceno es, usualmente, estable, es decir, aromático. También están al corriente de que muchas otras moléculas similares se estabilizan por aromaticidad en alguna extensión y, más si que no pueden reconocer las moléculas aromáticas como aquellas con enlaces deslocalizados. Lo que la mayoría de químicos son incapaces de hacer es “poner un número” a la estabilización aromática producida por el benceno o para cuantificar la estabilización aromática entre diferentes moléculas. Esto no es decir que los métodos no se hayan propuesto (para una discusión *véase* la Sección 25.7), sino que estos métodos se han aplicado raramente a moléculas reales.

Asignar un valor a la estabilización aromática es, realmente muy directo. Considere una reacción hipotética en la que se añade una molécula de hidrógeno al benceno para dar lugar a 1,3-cyclohexadieno. Después, considere reacciones análogas de hidrogenación de 1,3-ciclohexadieno (dando lugar a ciclohexeno) y de ciclohexeno (dando lugar a ciclohexano):

benceno —($+H_2$, +25 kJ/mol)→ 1,3-ciclohexadieno —($+H_2$, −109 kJ/mol)→ ciclohexeno —($+H_2$, −117 kJ/mol)→ ciclohexano

Añadiendo H_2 al benceno cambiamos un enlace H–H y un enlace C–C π por dos enlaces C–H, pero haciendo eso se destruye la aromaticidad, mientras que la adición de H_2 tanto a 1,3-ciclohexadieno como a ciclohexeno cambia los mismos enlaces pero no resulta ninguna pérdida de aromaticidad (nada se pierde). Por tanto, la diferencia en los calores de hidrogenación (134 kJ/mol referida a 1,3-ciclohexadieno y 142 kJ/mol referida a ciclohexeno) es una medida de la aromaticidad del benceno.

Las comparaciones cuantitativas fiables requieren datos experimentales precisos (calores de formación). Estos estarán, generalmente disponibles sólo para moléculas muy simples y casi nunca están disponibles para compuestos nuevos interesantes. Como caso puntual, consideremos en qué extensión, si se da en alguna, la molécula de 10 π -electrones 1,6-metanociclodeca-1,3,5,7,9-pentaene (“naftaleno puenteado”) está estabilizado por aromaticidad. La evidencia de que esto es así la suministra la estructura cristalina de rayos X, que sugiere que el sistema π está totalmente deslocalizado. Los 10 carbonos que son la base están muy cercanos a la coplanaridad y todos los enlaces CC son intermedios en longitud entre los enlaces normales simple y doble, justamente como en el naftaleno:

1.38 1.42 1.40
1,6-Metanociclodeca-1,3,5,7,9-pentaeno

1.37 1.41 1.42
Naftaleno

Los cálculos proporcionan una alternativa viable al experimento para los datos termodinámicos. Pese a que las energías de hidrogenación absolutas pueden ser difíciles de describir con los modelos prácticos, corrientemente las energías de hidrogenación relativas a un compuesto estándar estrechamente relacionado son mucho más fáciles de describir precisamente. En este caso, el estándar natural es el benceno.

a. Optimize las geometrías del benceno, 1,3-ciclohexadieno, naftaleno y 1,2-dihidronaftaleno usando el modelo HF/6-31G*. Evalúe la energía de la siguiente reacción, relacionando la energía de hidrogenación del naftaleno con la del benceno (como un estándar):

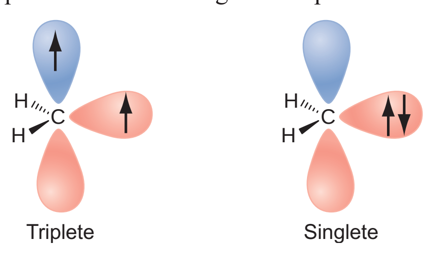
Naftaleno + 1,3-ciclohexadieno → 1,2-dihidronaftaleno + benceno

Sobre la base de las energías de hidrogenación relativas, ¿diríamos que el naftaleno está estabilizado (por aromaticidad) en aproximadamente la misma extensión somo el benceno o en una extensión menor o mayor? Tratar de explicar el resultado.

b. Optimizar las geometrías de 1,6-metanociclodeca-1,3,5,7,9-pentaeno y sus productos de hidrogenación usando el modelo HF/6-31G*. Evalúe la energía de hidrogenación relativa a la del naftaleno. Sobre la base de las energías de hidrogenación relativas, ¿diríamos que el naftaleno puenteado está estabilizado en aproximadamente la misma extensión que el naftaleno o en una extensión menor o mayor? Trate de explicar el resultado.

P27.14 Los carbenos singlete y triplete exhiben propiedades diferentes y muestran químicas marcadamente diferentes. Por ejemplo, un carbeno singlete se añade a un alqueno *cis*-disubstituido para producir sólo productos de ciclopropano *cis*-disubstituido (y para un alqueno *trans*-disubstituido para producir sólo productos ciclopropano *trans*-disubstituido), mientras un carbeno triplete no se añade estereospecificamente para producir una mezcla de productos *cis* y *trans*.

El origen de la diferencia está ligado al hecho de que los carbenos tripletes son biradicales (o diradicales) y exhiben química similar a la exhibida por los radicales, mientras que los carbenos singletes incorporan ambos, un sitio nucleófílico (un orbital molecular de baja energía sin llenar) y un sitio electrofílico (un orbital molecular de alta energía sin llenar); por ejemplo, para un metileno singlete o triplete:



Triplete Singlete

Es posible aprovechar lo que sabemos sobre los centros radicales estabilizantes frente a los orbitales vacíos que estabilizan y usamos lo que sabemos para diseñar carbenos que serán singletes o tripletes. Adicionalmente, es posible decir con confianza que un carbeno específico será singlete o triplete y así, anticipar su química.

El primer paso es buscar un modelo y establecer el error en la separación de energía singlete–triplete calculada para el metileno, ya que experimentalmente se conoce que el triplete es, aproximadamente 42 kJ/mol más bajo en energía que el singlete. Entocnes, esto se puede aplicar como una corrección para calcular las separaciones singlete–triplete en otros sistemas.

a. Optimice las estructuras de los estados singlete y triplete del metileno, usando ambos modelos de Hartree-Fock y el funcional de la densidad B3LYP con base 6-31G*. ¿Qué estado (singlete o triplete) se encuentra que es más bajo en energía, de acuerdo con los cálculos HF/6-31G*? ¿Están el singlete o el triplete indebidamente favorecidos a este nivel de cálculo? Explique el resultado. (Pista: El triplete del metileno no contiene menos pares de electrones que el metileno singlete.) ¿Qué corrección de energía necesita aplicarse para calcular las separaciones de energía singlete–triplete? ¿Qué estado (singlete o triplete) stiene energía más baja, de acuerdo con los cálculos B3LYP/6-31G*? ¿Qué corrección de energía hay que alicar para calcular las separaciones de energía?

b. Proceda con bien el modelo HF/6-31G* o B3LYP/6-31G*, dependiendo sobre qué da lugar a mejor acuerdo para la separación de energía singlete–triplete en el metileno. Optimizar los estados singlete y triplete para el cianometileno, metoximetileno y ciclopentadienilideno:

NC–C–H (Cianometileno) MeO–C–H (Metoximetileno) C, HC, CH, HC—CH (Ciclopentadienilideno)

Apicar la corrección obtenida en el paso previo, para estimar la separación de energía singlete–triplete en cado uno de ellos. Para cada uno de los tres carbenos, asignar el estado fundamental como singlete o triplete.

Relativo al hidrógeno (en el metileno), ¿favorecen el sustituyente ciano en el cianometileno y el sustituyente metoxi en el metoximetilenoel singlete o el triplete? Justifique el resultado caracterizando primero los sustituyentes ciano y metoxi cómo dadores π o aceptores π, y, entonces, especular acerca de como estabiliza o desestabiliza el singlete o triplete del metileno. ¿Incrementa la incorporación en el anillo de ciclopentadienilo la preferencia para el estado fundamental singlete o triplete (relativo a la preferencia en el metileno)? Justifique el resultado. (Pista: cuente el número de electrones π asociados con los anillos en ambos estados singletes y tripletes.)

P27.15 Los grupos dadores de electrones sobre el benceno promueven la susbtitución aromática electrofílica y da lugar preferentemente los llamados productos *orto* y *para* sobre los

productos *meta*, mientras los grupos que retiran electrones retardan la substitución y dan lugar preferentemente a productos *meta* (sobre los productos *orto* y *para*), por ejemplo, en la alquilación electrofílica:

NH_2 —R^+ "rápido"→ NH_2 (R) + NH_2 (R) además NH_2 (R)

orto para meta

NO_2 —R^1 "lenta"→ NO_2 (R) además NO_2 (R) + NO_2 (R)

meta orto para

Podemos esperar que la primera etapa de la sustitución sea la adición del electrófilo, dando lugar a un aducto cargado positivamnete:

X, E, +

De hecho, los llamados iones bencenio se han caracterizado espectroscópicamente y se conocen las estructuras de los cristales de Rayos X de varios de ellos. ¿la distribución de los productos anticipará las estabilidades de los intermedios del ión bencenio?

a. Optimice las geometrías del benceno, anilina y nitrobenceno usando el modelo HF/3-21G. Se precisarán sus energías para averiguar las reactividades relativas de los tres bencenos sustituidos. También, optimice la geometría del ión bencenio, usando el modelo HF/3-21G. Una buena elección es un anillo de seis miembros plano comprendiendo cinco carbonos sp^2 y un carbono sp^3 con distancias de enlace entre los carbonos intermedios sp^2 con una longitud entre los enlaces simple y doble. ¿Tendrá simetría $C_{2v?}$. En términos de distancias de enlace de anillos, ¿cómo se compara la estructura calculada con la geometría de rayos X experimental del ión heptametilbencenio?

CH_3 CH_3 1.49, H_3C, CH_3, 1.37, H_3C, CH_3, CH_3, 1.42

b. Optimice las geometrías de los aductos del catión metilo de benceno, anilina (sólo isómeros *meta* y *para*), y nitrobenceno (sólo isómeros *meta* y *para*) usando el modelo HF/3-21G. Usar la estructura calculada del ion benceno padre como una plantilla. ¿Qué isómero, *meta* o *para*, del aducto de la anilina es más estable? ¿Qué isómero del aducto del nitrobenceno es más estable? Considerando sólo el isómero de energía más baja para cada sistema, ordene las energías de enlace de los aductos del catión metilo de benceno, anilina y nitrobenceno, esto es: *E* (aducto del catión metilo con benceno sustituido) – *E* (benceno sustituido) – *E* (catión metilo). Es necesario calcular la energía del catión metilo usando el modelo HF/3-21G. ¿Qué aromático será más reactivo? ¿Cuál será el menos reactivo? Tomándolo como un todo, ¿los resultados dan soporte a la implicación de los aductos del ión bencenio en la sustitución aromática electrofílica? Explíquelo.

P27.16 Los aromáticos tales como el benceno sufren substitución cuando reaccionan con un electrófilo, tal como el Br_2, mientras que los alquenos, tales como el ciclohexano, más comúnmente sufren adición:

$+ Br_2$ → Br, Br   Br + HBr

$+ Br_2$ → HBr Br, Br + Br

Adición Sustitución

Se cree que ambos procesos de adición y de sustitución para aromáticos y alquenos se inician con ataque del Br^+, dando lugar a un aducto cargado positivamente:

$+ Br^+$ → Br +

$+ Br^+$ → Br +

Debe ocurrir, por tanto, una diferenciación en la segunda etapa en la que el Br^- o bien abstrae un hidrógeno (dando lugar a una sustitución) o bien se añade él mismo (dando lugar a la adición). Para descifrar qué ocurre, necesitamos comprender cómo difieren los aductos aromáticos y de alqueno.

Optimice las geometrías de los aductos de Br^+ con ambos, benceno y ciclohexano, usando el modelo HF/3-21G. Considere dos diferentes formas para cada uno (pese a que sólo una es probable que tenga un mínimo de energía para cada uno), abierta y puenteada:

Br + H   Br + H H

Abierto Puente

El Br^+ está asociado a un carbono único en el primero y está a horcajadas con dos carbonos en el último. Calcular las frecuencias vibracionales para cada estructura (abierta o puenteada) que se encuentre.

¿Que estructura, abierta o puenteada, es la más estable para el aducto del benceno? ¿Es la otra estructura un mínimo de energía? Explíquelo. ¿Qué estructura es la más estable para el aducto del ciclohexeno? ¿Es la otra estructura un mínimo de energía? Expliquelo. Especule sobre las consecuencias de cualquier diferencia que se observe entre los aductos del benceno y el ciclohexano con respecto a los diferentes modos de reacción.

P27.17 Evalúe la diferencia entre cambio de energía a 0 K en ausencia del punto cero de vibración y el cambio de entalpía y de energía libre para moléculas reales a 298 K. Por ello se considera tanto una isomerización unimolecular que no da lugar a cambio neto en el número de moléculas como una descomposición térmica que da lugar a un incremento en el número de moléculas.

a. Calcule ΔU, $\Delta H(298)$ y $\Delta G(298)$ para la siguiente reacción de isomerización:

$$CH_3N{\equiv}C \longrightarrow CH_3C{\equiv}N$$

Obtenga las geometrías de equilibrio para metil isocianuro y acetonitrilo, usando el modelo del funcional de la densidad B3LYP/6-31G*. ¿Difieren significativamente los valores calculados para ΔU y ΔH (298) (en más de un 10%)? Si es así, ¿la diferencia es debida principalmente a la corrección de la temperatura o a la inclusión de la energía en el punto cero (o a una combinación de ambas)? ¿Es significativamente diferente el valor calculado para $\Delta G(298)$ del de $\Delta H(298)$?

b. Repita el análisis (de nuevo usando el modelo B3LYP/6-31G*) para la siguiente reacción de pirólisis:

$$HCO_2CH_2CH_3 \longrightarrow HCO_2H + H_2C{\equiv}CH_2$$

¿Proporcionan estas dos reacciones una descripción similar o diferente conforme con los datos termoquímicos experimentales relacionados para los valores calculados de ΔG más que los valores de ΔU ? Si es diferente, explique el resultado.

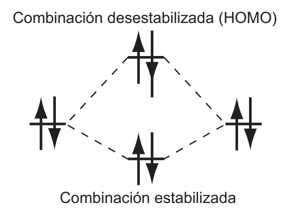
P27.18 Se espera que la hidracina adopte una conformación en la que los enlaces NH se escalonen. Hay dos candidatos probables, uno con un par solitario sobre el nitrógeno *anti* del otro y el otro candidato con los pares solitarios *gauche*:

Anti hidracina *Gauche* hidracina

Sobre la base de los mismos argumentos planteados en la teoría VSEPR (los pares de electrones ocupan más espacio que los enlaces) podría esperarse que la *anti* hidracina sería la estructura preferida.

a. Obtenga las energías para los confórmeros *anti* y *gauche* de la hidracina, usando el modelo HF/6-31G*. ¿Cuál es el confórmero más estable? ¿Está el resultado en línea con lo que cabe de esperar de la teoría VSEPR?

Se puede explicar el resultado considerando que cuando los pares de electrones interactúan forman combinaciones, una de ellas se estabiliza (relativa a los pares de electrones originales) y la otra se desestabiliza. La extensión de la desestabilización es mayor que la de estabilización, lo que significa que la interacción global de los dos pares de electrones es energéticamente desfavorable:



b. Mida la energía del orbital molecular ocupado más alto (el HOMO) para cada uno de los dos confórmeros de la hidracina. Esto corresponde a la combinación de los pares de electrones de energía más alta (destabilizada). ¿Qué confórmero de la hidracina (*anti* o *gauche*) tiene la energía HOMO más alta? ¿Es este también el confórmero de energía más alta? Si es así, ¿es comparable la diferencia de las energías HOMO a la diferencia en las energías totales entre los confórmeros?

P27.19 La cicloadición de Diels-Alder del 1,3-butadieno con acrilonitrilo requiere que el dieno está en una conformación *cis* (o tipo *cis*) :

De hecho, el dieno existe principalmente en una conformación *trans*, el confórmero *cis* es aproximadamente 9 kJ/mol menos estable y está separado del confórmero *trans* por una barrera de baja energía. A temperatura ambiente, sólo en torno al 5% de las moléculas de butadieno estarán en una conformación *cis*. Claramente, se requiere la rotación en una conformación *cis* antes de que la reacción pueda proceder.

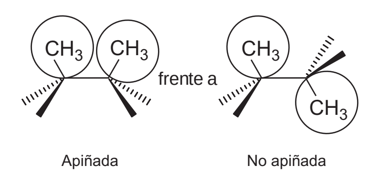
Realice una investigación para el 1,3-butadieno sustituido que realmente prefiere existir en una conformación *cis* (o tipo *cis*) más que en una conformación *trans*. La única restricción de la que es preciso tener en cuenta es que el dieno necesita enriquecerse de electrones para ser reactivo. Limite la búsqueda a los substituyentes alquil, alcoxi y halógeno. Use el modelo HF/3-21G. Dé valores y su justificación.

P27.20 La energía de rotación en torno a un enlace simple es una función periódica del ángulo de torsión, ϕ y, por tanto, está descrito apropiadamente en términos de una serie de Fourier truncada, cuya forma más simple está dada por

$$\begin{aligned} V(\phi) &= \frac{1}{2}V_1(1-\cos\phi)+\frac{1}{2}V_2(1-\cos 2\phi)+\frac{1}{2}V_3(1-\cos 3\phi) \\ &= V_1(\phi)+V_2(\phi)+V_3(\phi) \end{aligned}$$

Aquí, V_1 es la componente de un pliegue (periodica cada 360°), V_2 es la componente de dos pliegues (periódica cada 180°) y V_3 es la componente de tres pliegues (periódica cada 120°).

Una serie de Fourier es un ejemplo de un polinomio ortogonal, significando que los términos individuales que comprende son independientes cada uno de los demás. Será posible, por tanto, separar un perfil de energía rotacional complejo en una serie de componentes de N pliegues e interpretar cada uno de ellos independientemente de los demás. La componente de un pliegue es muy fácil de explicar. Por ejemplo, el término de un pliegue para la rotación en torno al enlace central del *n*-butano refleja el apiñamiento de los grupos metilo,



mientras el término de un pliegue en el 1,2-difluoroetano, probablemente refleja las diferencias en las interacciones electrostáticas como representan los dipolos de enlace:

frente a

Adición de dipolos de enlace   Cancelación de dipolos de enlace

El componente de tres pliegues es quizás el más familiar para los químicos, debido a que representa la diferencia en energía entre las disposiciones eclipsada y alternada en torno al enlace simple. Sin embargo, la componente de dos pliegues es, quizás, la más interesante de las tres y es la que nos concierne aquí. Relaciona la diferencia en energía entre las disposiciones plana y perpendicular.

Optimice la geometría del peróxido de dimetilo (CH_3OOCH_3) sujeto al ángulo diedro COOC de 0°, 20°, 40°, … , 180° (10 optimizaciones en total). Use el modelo del funcional de la densidad B3LYP/6-31G*. Construya una representación de la energía frente al ángulo diedro y ajuste esto a una serie de Fourier de tres términos. ¿Proporcione la serie de Fourier un buen ajuste de los datos? Si es así, ¿cuál es el término dominante? Explíquelo. ¿Cuál es el segundo término más importante? Razone el resultado.

P27.21 La inversión piramidal en la amino aziridina cíclica es significativamente más difícil que la inversión de una amina cíclica, por ejemplo, requiriendo 80 kJ/mol frente a 23 kJ/mol en la dimetilamina, de acuerdo con los cálculos HF/6-31G*. Una explicación plausible es que el estado de transición para la inversión necesita incorporar un centro de nitrógeno trigonal, que obviamente es más difícil de conseguir en la aziridina, donde un ángulo de enlace está restringido a un valor de aproximadamente 60°, que en la dimetilamina. Tal interpretación sugiere que la barrera de inversión en las correspondientes aminas de cuatro y cinco miembros (azetidina y pirrolidina) serán, también mayores de lo normal y que la barrera de inversión en las aminas anulares de seis miembros (piperidina) será muy próxima a las de las acíclicas.

NH > NH > NH > NH ≃ NH

Aziridina   Azetidina   Pirrolidina   Piperidina   Dimetilamina

Optimice las geometrías de la aziridina, azetidina, pirrolidina y piperidina, usando el modelo HF/6-31G*. Partiendo de esas estructuras optimizadas, elija los estados de transición de inversión respectivos, reemplazando el centro de nitrógeno tetraédrico por un centro trigonal. Obtenga los estados de transición usando el mismo modelo de Hartree-Fock y calcular las barreras. Calcule las frecuencias vibracionales para verificar que se han localizado los estados de transición de inversión apropiados.

¿Siguen las barreras de inversión calculadas el orden sugerido en la figura precedente? Si no, ¿qué molécula(s) parecen ser anómala(s)? Explique las observaciones considerando otros cambios de geometría desde la amina al estado de transición.

P27.22 Moléculas tales como el dimetilsulfóxido y la dimetilsulfona se pueden representar bien como hipervalentes, esto es, con más que el complemento normal de ocho electrones de valencia en torno al azufre, o como zwitteriones, en los que el azufre está cargado con carga positiva:

$(CH_3)_2S{=}O$ vs. $(CH_3)_2S^{+}{-}O^{-}$ $(CH_3)_2S({=}O)_2$ vs. $(CH_3)_2S^{2+}(O^{-})_2$

Las cargas atómicas obtenidas a partir de los cálculos quimicuánticos pueden ayudar a decida qué representación es más apropiada.

a. Obtenga las geometrías de equilibrio para el dimetilsulfuro, $(CH_3)_2S$, y dimetilsufoxido usando el modelo HF/3-21G y obtenga las cargas del azufre basadas en el ajuste del potencial electrostático. ¿Es la carga del azufre en el dimetilsulfóxido aproximadamente la misma que la del azufre en el dimetilsulfuro (azufre normal) o se ha incrementado en una unidad o está entre ellas? ¿Se concluye que el dimetilsulfóxido está mejor representado como una molécula hipervalente, como un zwitterion o entre ellas? Véa si se puede basar la conclusión con otra evidencia (geometrias, momentos dipolares o con otras magnitudes).

b. Repita el análisis para la dimetil sulfona. Compare los resultados de la carga en el azufre con los del dimetilsulfuro y el dimetilsulfóxido.

P27.23 El hidroximetileno nunca se ha observado realmente, pese a que se creee que es un intermedio tanto en la fotofragmentación del formaldehído a hidrógeno y monóxido de carbono,

$$H_2CO \xrightarrow{h\nu} [H\ddot{C}OH] \longrightarrow H_2 + CO$$

como en la fotodimerización del formaldehído en una matriz de argón:

$$H_2CO \xrightarrow{h\nu} [H\ddot{C}OH] \xrightarrow{H_2CO} HOCH_2CHO$$

¿Realmente existe el hidroximetileno? Para tener suerte "en la vida" debe separarse de su producto reagrupado (formaldehído) y de su producto de disociación (hidrógeno y monóxido de carbono) por una barrera de energía considerable (>80 kJ/mol). Desde luego, realmente debe también ser un mínimo de la superficie de energía potencial.

a. Primeramente calcule la diferencia de energía entre el formaldehído y el hidroximetileno y compare los resultados con la estimación experimental indirecta de 230 kJ/mol. Escoja dos modelos diferentes, B3LYP/6-31G* y MP2/6-31G*. Siguiendo los cálculos de la geometría de equilibrio para el hidroximetileno, obtenga las frecuencias vibracionales. ¿Es el hidroximetileno un mínimo de energía? ¿Cómo se sabe? ¿Se reproduce razonablemente bien la diferencia de energía inferida del experimento con uno o ambos modelos ?

b. A partir del modelo que da la mejor diferencia de energía y pruebe localizar los estados de transición para la isomerización del hidroximetileno a formaldehído y para la disociación a hidrógeno y monóxido de carbono. No deje de calcular las frecuencias vibracionales para los dos estados de transición.

Sobre la base de los estados de transición localizados, ¿es de esperar que la isomerización y las reacciones de disociación están disponibles para el hidroximetileno? Expliquelo. ¿Sugiere que el hidroximetileno tiene un pozo de energía bastante profundo para que se observe?

P27.24 La aproximación de Born-Oppenheimer prescinde completamente de la masa nuclear de la ecuación de Schrödinger. ¿Cómo es posible entonces explicar las dependencias de la masa observadas? La pista es que el espectro infrarrojo de la molécula depende de la masa. Por ejemplo, las tres frecuencias vibracionales del agua (1595, 3657 y 3756 cm^{-1}) son mucho mayores que las correspondientes frecuencias del D_2O (1178, 2671 y 2788 cm^{-1}). Esto se sigue del hecho de que la frecuencia vibracional está dada por la raíz cuadrada de una cantidad (independiente de la masa), que relaciona la curvatura de la superficie de energía en el mínimo, dividida por una cantidad que depende de las masas de los átomos implicados en el movimiento.

Como se discute en la Sección 27.8.4, las frecuencias vibracionales entran en ambos términos requeridos para relacionar la energía obtenida a partir de un cálculo quimicocuántico (núcleos estacionarios a 0 K) de la entalpía obtenida experimentalmente (núcleos vibrando a temperatura finita), así como la entropía requerida para relacionar las entalpías con las energías libres. Nuestro objetivo en este ejercicio el llamado término de energía del punto cero, es decir, la energía requerida para dar cuenta de la energía vibracional latente de una molécula a 0 K.

La energía en el punto cero está dada simplemente como la suma de las energías vibracionales individuales (frecuencias). Así, la energía en el punto cero de una molécula en la que la sustitución isotópica ha ocasionado un incremento de la masa, se reducirá con respecto a la molécula sin sustitución:

Energía en el punto cero — "No sustituido" / "Sustituido"

Una consecuencia directa de esto es que las entalpías de disociación de enlaces para las moléculas sustituidas isotópicamente (ligeras a pesadas) son más pequeñas que las moléculas sin sustitución.

a. Efectúe los cálculos B3LYP/6-31G* para HCl y para los productos de disociación, átomo de cloro y átomo de hidrógeno. Siguiendo la geometría de optimización del HCl, calcule la frecuencia vibracional para ambos HCl y DCl y evalúe la energía en el punto cero para cada una. En términos de porcentaje de energía de disociación de enlace total, ¿cuál es el cambio notado al pasar de HCl a DCl?

d_1-El cloruro de metileno monodeuterado puede reaccionar con átomos de cloro por una de las dos vías: por abstracción de hidrógeno (produciendo HCl) o por abstracción de deuterio (produciendo DCl):

$CHDCl_2 \xrightarrow{Cl^*} Cl_2C^*{-}D + HCl$ (Abstracción de hidrógeno)

$CHDCl_2 \xrightarrow{Cl^*} Cl_2C^*{-}H + DCl$ (Abstracción de deuterio)

¿Qué camino está favorecido sobre la base de la Termodinámica y cual está favorecido sobre la base de la Cinética?

b. Obtenga la geometría de equilibrio para el radical diclorometilo, usando el modelo B3LYP/6-31G*. Obtenga también las frecuencias vibracionales para ambos radicales, sin sustituir y sustituido por deuterio y calcule las energías del punto cero para los dos caminos de abstracción (ya tenemos las energías del punto cero para HCl y DCl). ¿Qué camino está favorecido sobre la base de la Termodinámica? ¿Qué es de esperar para la proporción de los productos (termodinámica) a temperatura ambiente?

c. Obtenga el estado de transición para la abstracción de hidrógeno a partir de cloruro de metileno usando el modelo B3LYP/6-31G*. Mostramos aquí una elección razonable:

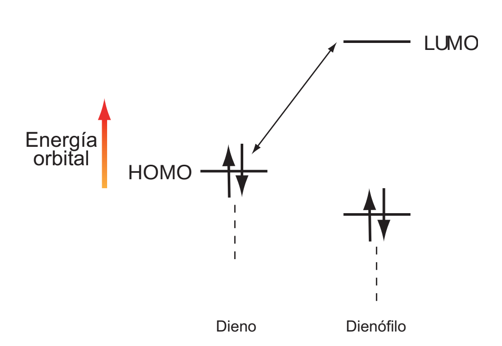
$Cl_2HC \cdots H \cdots Cl$ (C···H 1.36Å, H···Cl 1.5Å)

Calcule las frecuencias vibracionales para las dos posibles estructuras con un deuterio y evalúe las energías en el punto cero para esas dos estructuras. (Para el propósito del cálculo de la energía en el punto cero, ignore la frecuencia imaginaria correspondiente a la coordenada de reacción.) ¿Qué camino está favorecido sobre la base de la Cinética? ¿Es el mismo o es diferente del camino termodinámico? ¿Qué proporción de productos es de esperar (cinética) a temperatura ambiente?

P27.25 Las reacciones de Diels-Alder implican, comúnmente a dienos ricos en electrones y dienófilos deficientes en electrones:

Y = R, OR
X = CN, CHO, CO_2H

La velocidad de estas reacciones, generalmente, aumenta con la capacidad π-dadora del substituyente del dieno, Y, y con la capacidad π-aceptora del substityente del dienófilo, X. La interpretación usual es que los dadores de electrones empujan hacia arriba la energía del HOMO en el dieno y que los aceptores de electrones enpujan hacia abajo la energía del LUMO del dienófilo:



La disminución resultante en el salto HOMO–LUMO da lugar a una interacción más fuerte entre el dieno y el dienófilo y a un decrecimiento en la barrera de activación.

a. Obtenga las geometrías de equilibrio para el acrilonitrilo, 1,1-dicianoetileno, cis- y trans-1,2-dicianoetileno, tricianoetileno y tetracianoetileno usando el modelo HF/3-21G .

CN CN CN NC CN CN
0 Acrilonitrilo 4.64 1, 1-Dicianoetileno 1.94 *cis*-1,2-Dicianoetileno
CN NC NC CN CN NC CN NC CN
1.89 *trans*-1, 2-Dicianoetileno 5.66 Tricianoetileno 7.61 Tetracianoetileno

Represente la energía del LUMO para cada dienófilo frente al logaritmo de la velocidad relativa observada de su adición al ciclopentadieno (inlcuída debajo de las estructuras de la figura precedente). ¿Hay una correlación razonable entre la energía LUMO y la velocidad relativa?

b. Obtenga las geometrías del estado de transición para las cicloadiciones de Diels-Alder del acrilonitrilo y ciclopentadieno y, tetracianoetileno y ciclopentadieno usando el modelo HF/3-21G. Obtenga, también, una geometría para el ciclopentadieno. Calcule las energías de activación para las dos reacciones.

¿Cóomo se compara la diferencia calculada en las energías de activación con la diferencia experimental (basada en el valor de 7.61 para la diferencia en el logaritmo de las velocidades y suponiendo 298 K)?

P27.26 Es bien conocido que el cianuro actúa como un nucleófilo "carbono" y no como un "nitrogeno", en las reacciones S_N2, por ejemplo,

$$:N{\equiv}C: \; CH_3{-}I \longrightarrow :N{\equiv}C{-}CH_3 + I^-$$

¿Cómo se puede justificar este comportamiento con la noción de que el nitrógeno es, de hecho, más electronegativo que el carbono y, por tanto, sería de esperar que mantuviera cualquier exceso de electrones?

a. Optimice la geometría del cianuro usando el modelo HF/3-21G y examine el HOMO. Describa la forma del HOMO del cianuro. ¿Está más concentrado sobre el carbono o sobre el nitrógeno? ¿Es coherente la descripción del cianuro actuando como un nucleófilo carbono? Si es así, explicar por qué los resultados no están enfrentados con las electronegatividades del carbono y del nitrógeno.

¿Por qué el ioduro deja seguir el ataque del cianuro al ioduro de metilo?

b. Optimice la geometría del ioduro de metilo usando el modelo HF/3-21G y examine el LUMO. Describa la forma del LUMO del ioduro de metilo. ¿Anticipa la pérdida del ioduro tras el ataque por el cianuro? Explique.

P27.27 A primera vista, la estructura del diborano parece inusual. ¿Por qué no tiene la molécula la misma geometría del etano que, después de todo tiene el mismo número de átomos pesados y el mismo número de hidrógenos?

H H H B B H H H   H H H C C H H H
Diborano Etano

La diferencia más importante entre las dos moléculas es que el diborano tiene dos electrones menos que el etano y no es capaz de formar el mismo número de enlaces. De hecho, es con el eteno, que tiene el mismo número de electrones, con el que el diborano está estructuralmente relacionado.

Obtenga las geometrías de equilibrio para ambos, diborano y eteno, usando el modelo HF/6-31G* y visualice los seis orbitales moleculares de valencia para cada uno. Asocie, como mejor pueda, cada orbital de valencia del eteno con su contraparte del diborano. Enfoque las similitudes de la estructura de los orbitales y no su posición en la lista de orbitales. ¿Con qué orbital del diborano se relaciona mejor el orbital π del eteno (el HOMO)? ¿Cómo describiría este orbital en el diborano? ¿Es el enlace B–B, el enlace B–H o ambos?

P27.28 Los orbitales moleculares están deslocalizados, comúnmente, a lo largo de la molécula y exhiben distinto carácter enlazante o antienlazante. La pérdida de un electrón de un orbital molecular específico mediante excitación por luz o por ionización cabe esperar, por tanto, que daría lugar a distintos cambios en los enlaces y en la geometría molecular.

a. Obtenga las geometrías de equilibrio del eteno, formaldimina y formaldehído usando el modelo the HF/6-31G* y visualice los orbitales moleculares más alto ocupado y más bajo desocupado (HOMO y LUMO, respectivamente) para cada uno. ¿Qué ocurriría con la geometría en torno al carbono (permanece plana frente a la piramidalizada), con la longitud de enlace C≡X y (para la formaldimina) el ángulo de enlace C=NH si se sacara un electrón del HOMO del eteno, formaldimina y formaldehido?

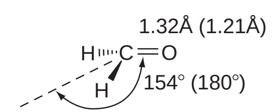
b. Obtenga las geometrías de equilibrio para los cationes radicales del eteno, formaldimina y formaldehido, usando el modelo HF/6-31G*. ¿Están las geometrías calculadas de estas especies, en las que se ha quitado un electrón de la correspondiente molécula neutra, en línea con las predicciones basadas en la forma y estructra nodal del HOMO?

Los orbitales moleculares desocupados están también deslocalizados y muestran distinto carácter enlazante o antienlazante. Normalmente, esto no tiene consecuencias. Sin embargo, cuando estos orbitales se ocupan (a partir de excitaciones o de captura de un electrón), entonces también son de esperar cambios de la geometría molecular. ¿Qué ocurriría en torno al carbono, a la longitud de enlace C=X y (para la formamida) el ángulo de enlace C=NH, si se añadiera un electrón al LUMO del eteno, formaldimina, y formaldehido?

c. Obtenga las geometrías de equilibrio de los aniones radicales del eteno, formaldimina y formaldehido, usando el modelo HF/6-31G*. ¿Están las geometrías calculadas de estas

especies, en las que se ha añadido un electrón a la correspondiente molécula neutra, en línea con las predicciones basadas en la forma y estructura nodal del LUMO?

El primer estado excitado del formaldehído (el llamado estado $n \rightarrow \pi^*$) se puede ver como proveniente de la promoción de un electrón desde el HOMO (en el estado fundamental del formaldehído) al LUMO. La geometría de equilibrio experimental de la molécula muestra un alargamiento del enlace CO y un carbono piramidal (los valores del estado fundamental se muestran entre paréntesis):



d. Justifique este resultado experimental sobre la base de lo que sabe sobre el HOMO y LUMO en el formaldehido y su experiencia con cálculos del catión radical y anión radical del formaldehido.

P27.29 El BeH_2 es lineal, mientras que el CH_2 con dos electrones adicionales y H_2O con cuatro electrones adicionales son angulares en un grado similar. ¿Se podrían anticipar estos cambios de geometría examinando las formas de los orbitales moleculares enlazantes?

a. Lleve a cabo una serie de optimizaciones de la geometría del BeH_2 con el ángulo restringido a 90°, 100°, 110°, . . . , 180° (10 optimizaciones en total). Use el modelo HF/6-31G*. Represente la energía total, según las energías del HOMO y LUMO frente al ángulo de enlace. También, visualice el HOMO y LUMO para una de las estructuras del ángulo de enlace intermedio.

   ¿Aumenta la energía del HOMO de BeH_2 (más positiva) o disminuye al ir de una estructura angular a una lineal, o o permanece constante, o está la energía en alguna parte entre un mínimo y un máximo? Justifique el resultado con referencia a la forma y estructura nodal del HOMO. Dado que el BeH_2 sólo tiene dos electrones de valencia (en el HOMO), es de esperar que la molécula sea lineal o angular? ¿Esta conclusión es consitente con la curva de energía total representada?

   ¿Aumenta la energía del LUMO del BeH_2 o disminuye con el incremento del ángulo de enlace o permanece constante o está la energía en alguna parte entre un máximo y un mínimo? Justifique el resultado con refercnia a la forma y estructura nodal del LUMO. ¿Qué se puede anticipar sobre la geometría del BeH_2 cuando se añaden electrones al LUMO? Suponga la estructura del $BH_2^{\bullet}$ (añada un electrón al LUMO) y el singlete CH_2 (añada dos elctrones al LUMO).

b. Optimice las geometrías de $BH_2^{\bullet}$ y CH_2 (singlete) usando el modelo HF/6-31G*. ¿Están los resultados de los cálculos quimicocuánticos en línea con los argumentos cualitativos?

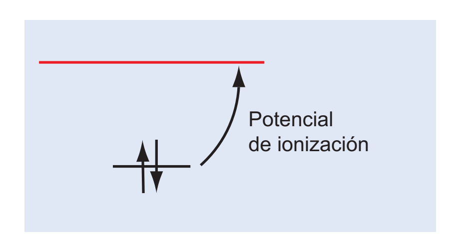
c. Lleve a cabo una serie de optimizaciones de geometría sobre el singlete CH_2 con el ángulo de enlace restringido a 90°, 100°, 110°, . . . , 180°. Represente la energía total como una función del ángulo, así como las energías HOMO y LUMO . Visualiceel LUMO para alguna estructura intermedia. ¿Es una imagen especular la representación de la energía del HOMO frente al ángulo de CH_2, frente a la represenmtación de la energía LUMO, frente al ángulo de BeH_2? Justifique la respuesta. ¿Aumenta, disminuye o permanece constante la energía del LUMO del CH_2 con el incremento del ángulo de enlace (o está entre algún mínimo o máximo)? ¿Es el cambio de la energía del LUMO más pequeño, mayor o aproximadamente el mismo que el cambio de la energía del HOMO en el mismo rango de ángulos de enlace? Justifique estas dos observaciones con referencia a la forma y estructura nodal del LUMO. ¿Qué anticipa que ocurrirá con la geometría del CH_2 cuando se añaden electrones al LUMO? ¿Suponga la estructura del $NH_2^{\bullet}$ (añada un electrón al LUMO) y el H_2O (añada dos electrones al LUMO).

d. Optimice las geometrías del $NH_2^{\bullet}$ y H_2O usando el modelo HF/6-31G*. ¿Están los resultados de los cálculos quimicocuánticos en línea con los argumentos cualitativos?

P27.30 Las olefinas suponen geometrías planas (o casi planas) cuando es posible. Esto asegura un máximo solapamiento entre los orbitales *p* y una máxima fuerza de enlace π. Cualquier distorsión distante de la planaridad reducirá el solapamiento orbital y la fuerza del enlace. En principio, la fuerza del enlace π se puede determinar experimentalmente, midiendo la energía requerida para la isomerización *cis-trans*, por ejemplo, en el *cis*-1,2-dideuteroetileno:

$$\mathrm{DHC{=}CHD}\ (cis) \longrightarrow \mathrm{DHC{=}CDH}\ (trans)$$

Otra medida de la fuerza del enlace π, al menos la fuerza del enlace π relativa al estándar, que es la energía requerida para arrancar un electrón desde un orbital π, o el potencial de ionización:



Las olefinas no planas se podría esperar que resultan de la incorporación a un doble enlace *trans* en un anillo pequeño. Los anillos pequeños cicloalquenos prefieren enlaces dobles *cis*, y el más pequeño cicloalqueno *trans* que realmente se ha aislado es el ciclooceteno. Se sabe experimentalmente que es aproximadamente 39 kJ/mol menos estable que el *cis*-ciclooceteno. ¿Es una medida de la reducción de la fuerza del enlace π?

Optimice las geometrías de ambos *cis*- y *trans*-ciclooceteno usando el modelo HF/3-21G. (Primero examine los posibles confórmeros disponibles para cada una de las moléculas.) Finalmente, calcule y visualice el HOMO para cada molécula.

¿Está distorsionado significativamente el doble enlace en el *trans*-ciclooceteno de su geometría plana ideal? Si es así, ¿podríamos

caracterizar la distorsión como un plegamiento de los carbonos del doble enlace o como un giro alrededor del enlace, o ambos? ¿Muestra evidencia de la torsión el HOMO del *trans*-cicloocteno? Elabórelo. ¿Es significativamente más elevada la energía del HOMO en el *trans*-cicloocteno (menos negativa) que en el *cis*-cicloocteno? ¿Cómo se compara la diferencia de energía con la diferencia medida experimentalmente en los potenciales de ionización entre los dos isómeros (0.29 eV)? ¿Cómo se relaciona la diferencia de las energías del HOMO (potenciales de ionización) con la diferencia calculada (medida) de las energías de los isómeros?

P27.31 Los carbenos singletes se adicionan a los alquenos para dar lugar a los ciclopropanos. La estereoquímica se mantiene, lo que significa que los alquenos *cis*- y *trans*-sustituídos dan ciclopropanos *cis*- y *trans*-sustituidos, respectivamente; por ejemplo:

CF_2 + CH_3 CH_3 ⟶ CF_2 CH_3 CH_3

CF_2 + CH_3 CH_3 ⟶ CF_2 CH_3 CH_3

Esto implica que se forman dos enlaces σ más o menos simultáneamente sin la intervención de un intermedio que permitiría la isomerización *cis-trans*.

Localice el estado de transición para la adición del difluorcarbeno singlete y el eteno, usando el modelo HF/3-21G y, siguiendo esto, calcule las frecuencias vibracionales. Cuando lo complete, compruebe que se ha obtenido, de hecho, un estado de transición y que parece estar en la vía al producto correcto.

¿Cuál es la orientación del carbeno relativa al eteno en su estado de transición? ¿Es la misma orientación que la adoptada en el producto (1,1-difluorociclopropano)? Si no, ¿cuál es la razón de la diferencia? (Pista: considere que los electrones π del etileno necesitan ir a un orbital molecular desocupado de más baja energía, del carbeno. Construya el difluorcarbeno y optimice su geometría usando el modelo HF/3-21G y visualice el LUMO.)

P27.32 Se puede obtener información adicional sobre el mecanismo de la reacción de pirólisis del formiato de etilo, reemplazando la descripción estática con una película, esto es, una animación según la coordenada de reacción. Obtenga "ethyl formate pyrolysis" (del Spartan'04 CD-ROM) y examine el cambio en la densidad electrónica conforme procede la reacción. ¿La migración del hidrógeno y la división del enlace CO parecen ocurrir de forma concertada o una da lugar a la otra?

P27.33 ¿Las moléculas relacionadas con el mismo número de electrones ocupan el mismo espacio o son otros factores (más allá del número de electrones) los que dictan los requerimientos del tamaño global? Obtenga las geometrías de equilibrio para el anión metilo, amoniaco y catión hidronio, usando el modelo HF/6-31G* y compare las superficies de densidad electrónica. ¿Ocupan las tres moléculas la misma cantidad de espacio? Si no, ¿por qué no?

P27.34 El litio proporciona un ejemplo muy simple del efecto del estado de oxidación sobre el tamaño global. Efectúe cálculos HF/6-31G* del catión litio, átomo de litio y anión litio y compare las tres superficies de densidad electrónica. ¿Cuál es más pequeña? ¿Cuál es la más grande? ¿Cómo se relaciona el tamaño del litio con el número de electrones? ¿Qué superficie es la más parecida al modelo convencional de espacio relleno? ¿Qué podría decirse sobre la clase de moléculas que se usaron para establecer el radio del espacio relleno para el litio?

P27.35 Una superficie en la que el potencial electrostático es negativo marca las regiones de una molécula que está sometida a ataque electrofílico. Puede ayudar a justificar por qué las moléculas que son estructuralmente similares tienen una química muy diferente.

Optimice las geometrías del benceno y la piridina usando el modelo HF/3-21G y examine las superficies de potencial electrostático. Describa la superficie de potencial para cada molécula. Úselo para justificar las siguientes observaciones experimentales: (1) Benceno y sus derivados sufren substitución aromática electrofílica mucho más rápida que lo hace la piridina y sus derivados; (2) la protonación de perdeuterobenceno (C_6D_6) da lugar a pérdida de deuterio, mientras que la protonación del perdeuteropiridina (C_5D_5N) no da lugar a pérdida de deuterio; y (3) el benceno típicamente forma complejos tipo π con metales de transición, mientras que la piridina, forma complejos tipo σ.

P27.36 Los hidrocarburos generalmente se considera que son apolares o, a lo sumo, débilmente polares, caracterizados por momentos dipolares que suelen ser de sólo unas décimas de debye. Para comparar los momentos dipolares de las moléculas con heteroátomos de tamaño comparable, tienen comúnmente varios debyes. Una excepción conocida es el azuleno, que tiene un momento dipolar de 0.8 debye:

Azuleno Naftaleno

Optimice la geometría del azuleno, usando el modelo HF/6-31G* y calcule un mapa de potencial electrostático. Como referencia, efectúe los mismos cálculos para naftaleno, un isómero no polar del azuleno. Visualice los dos mapas de potencial electrostático enfrentados y en la misma escala (color). De acuerdo con el mapa de potencial electrostático, ¿un anillo del azuleno es más negativo (relativo al naftaleno como estándar) y un anillo es más positivo? Si es así, ¿quién es quién? ¿es este resultado coincide con la dirección del momento dipolar del azuleno? Justifique el resultado. (Pista: cuente el número de electrones π.)

P27.37 Los químicos saben que los ácidos nítrico y sulfúrico son ácidos fuertes y que al ácido acético es un ácido débil. También están de acuerdo en que el etanol es, como mucho, un ácido débil. La fuerza del ácido está dada directamente por la energética de la deprotonación (disociación heterolítica del enlace); por ejemplo, para el ácido acético:

$$CH_3CO_2H \longrightarrow CH_3CO_2^- + H^+$$

Como se ha escrito, este es un proceso endotérmico porque no sólo se rompe un enlace, sino que se crean dos moléculas cargadas a partir del ácido neutro. Ocurre rápidamente sólo en disolución, debido a que el disolvente actúa para dispersar la carga.

La fuerza del ácido se puede calcular simplemente como la diferencia de energía entre el ácido y su base conjugada (la energía del protón es 0). De hecho, las comparaciones de la fuerza del ácido entre sistemas muy relacionados, por ejemplo, ácidos carboxílicos, están muy bien descritas con modelos quimicocuánticos prácticos. Esto es consistente con la capacidad de los mismos modelos para dar cuenta correctamente de las fuerzas relativas de bases (*véase* la discusión de la Sección 27.8.3).

Otra medida posible de la fuerza del ácido es el grado de carga positiva del hidrógeno ácido, medida por el potencial electrostático. Es razonable esperar que cuanto más positivo sea el potencial en la vecindad del hidrógeno, más fácilmente se disociará y más fuerte será el ácido. Este tipo de medida, probado su éxito, ofrece la ventaja con respecto al cálculo de la energía de reacción, que solamente necesita considerarse el ácido (y no de la base conjugada).

a. Obtenga las geometrías de equilibrio para el ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido acético y etanol usando el modelo HF/3-21G y compare los mapas de potencial electrostático. Elija la misma escala (color) para los cuatro ácidos. ¿Para qué ácido es más positivo el potencial electrostático en la vecindad del hidrógeno (el ácido)? ¿Para cuál es menos positivo? ¿Proporcionan los mapas de potencial electrostático un valor correcto de la fuerza ácida relativa de estos cuatro compuestos?

b. Obtenga las geometrías de equilibrio para varios de los ácidos carboxílicos incluídos en la siguiente tabla, usando el modelo HF/3-21G y visualice un mapa de potencial electrostático para cada uno de ellos.

Ácido	pK_a	**Ácido**	pK_a
Cl_3CCO_2H	0.7	HCO_2H	3.75
HO_2CCO_2H	1.23	*trans*-$ClCH$“$CHCO_2H$	3.79
Cl_2CHCO_2H	1.48	$C_6H_5CO_2H$	4.19
$NCCH_2CO_2H$	2.45	p-ClC_6H_4CH“$CHCO_2H$	4.41
$ClCH_2CO_2H$	2.85	*trans*-CH_3CH“$CHCO_2H$	4.70
trans-HO_2CCH“$CHCO_2H$	3.10	CH_3CO_2H	4.75
p-$HO_2CC_6H_4CO_2H$	3.51	$(CH_3)_3CCO_2H$	5.03

“Mida” el valor más positivo del potencial electrostático asociado al hidrógeno ácido en cada uno de estos compuestos y represente esto frente al pK_a experimental (dado en la tabla precedente). ¿Hay una correlación razonable entre la fuerza del ácido y el potencial electrostático del hidrógeno en esta serie de ácidos muy estrechamente relacionados?

N. de T. La resolución de todos los problemas planteados en este capítulo se puede efectuar con programas de Química Computacional. Valgan como referencia las versiones Spartan’04 o Gaussian03, adecuados para computadores personales.
En el caso de Spartan’04, se incluye el nombre de los ficheros recogidos en su librería de ejemplos. Para Gaussian03 estos ficheros también se encuentran en su galería de ejemplos en algunos casos, en el resto pueden editarse con Gaussview.

CAPÍTULO 28

Simetría molecular

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

La combinación de la teoría de grupos y la Mecánica Cuántica proporciona una herramienta poderosa para comprender las consecuencias de la simetría molecular. En este capítulo, después de una breve descripción de los aspectos más importantes de la teoría de grupos, discutiremos varias aproximaciones. Incluiremos la utilización de la simetría molecular para decidir qué orbitales atómicos contribuyen a los orbitales moleculares, explicaremos el origen de las reglas de selección, identificaremos los modos normales de vibración de una molécula y determinaremos si una vibración molecular particular es activa en infrarrojo y/o activa en Raman. ■

28.1 Elementos de simetría, operaciones de simetría y grupos puntuales

Una molécula individual tiene una simetría inherente, basada en la disposición espacial de sus átomos. Por ejemplo, el benceno, tras una rotación de 60° en torno a un eje perpendicular al plano de la molécula y que pasa a través del centro de la misma, no se puede distinguir de la configuración original. El benceno sólido, en forma critalina, tiene simetrías adicionales que provienen de la forma en la que las moléculas de benceno individuales se disponen en la estructura del cristal. Estos elementos de simetría son esenciales en la discusión de la difracción de rayos X. Sin embargo, en este Capítulo, nos centramos en la simetría de una molécula considerada individualmente.

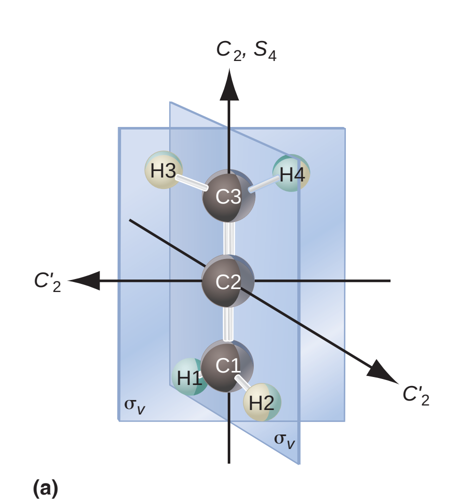
¿Por qué es útil la simetría molecular para los químicos? La simetría de una molécula determina varias de sus importantes propiedades. Por ejemplo, CF_4 no tiene momento dipolar, pero H_2O tiene momento dipolar, debido a la simetría de estas moléculas. Todas las moléculas tienen modos de vibración. Sin embargo, el número de modos vibracionales que son activos en infrarrojo y Raman y la degeneración de una frecuencia vibracional dada, dependen de la simetría molecular. La simetría, determina también las reglas de selección para transiciones entre estados de la molécula en todas las formas de espectroscopía y la simetría determina qué orbitales atómicos contribuyen a un orbital molecular dado.

El objetivo en este capítulo es aplicar la potencia predictiva de la teoría de grupos a problemas de interés en Química Cuántica, en lugar de desarrollar formalmente el marco matemático. Por tanto, introducimos los resultados de la teoría de grupos que son necesarios para efectuar aplicaciones específicas sin las deducciones. Estos resultados se resaltan en cajas de texto coloreadas. Para los lectores que quieran ver la deducción de esos resultados o discutirlos con más detalle se les indican textos estándar, tales como *Symmetry and Structure* de S. F. A. Kettle, *Molecular Symmetry and Group Theory* de R. L. Carter y

TABLA 28.1

Elementos de simetría y sus operaciones correspondientes

Elementos de simetría		Operaciones de simetría	
E	Identidad	$\hat{E}$	Deja inalterada a la molécula
C_n	Eje de rotación de orden n	$\hat{C}_n, \hat{C}_n^2, ..., \hat{C}_n^n$	rota en torno al eje 360°/n 1, 2, … , n veces (indicado por el superíndice)
σ	Plano especular	$\hat{\sigma}$	reflexión a través del plano especular
i	Centro de inversión	$\hat{i}$	$(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$
S_n	Eje de rotación–reflexión de orden n	$\hat{S}_n$	rota en torno al eje 360°/n, y refleja en un plano perpendicular al eje.



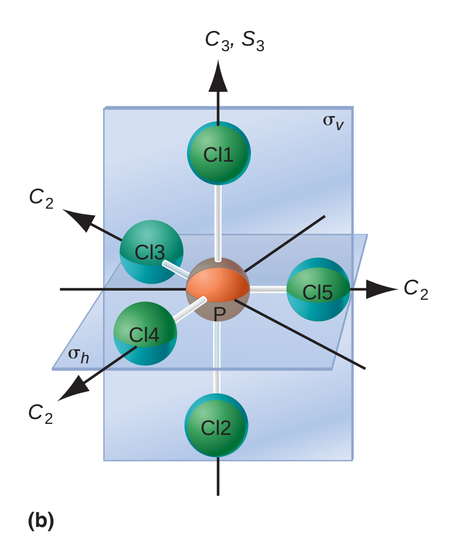


FIGURA 28.1
Los elementos de simetría de las moléculas aleno (CH_2CCH_2) (a) y PCl_5 (b). Sólo se muestra uno de los tres planos σ_v del PCl_5.

Chemical Applications of Group Theory, de F. A. Cotton. En las Secciones 28.1 a 28.5, discutiremos lo esencial de la teoría de grupos necesario para tratar los problemas de interés químico. Con un conocimiento práctico de las represetaciones reducibles e irreducibles y tablas de caracteres, se presenta en el resto del capítulo varias aplicaciones de la teoría de grupos a la Química. En la Sección 28.6, usamos la teoría de grupos para construir los orbitales moleculares (OM) a partir de los orbitales atómicos (OA), que incorporan la simetría de la molécula en consideración. En la Sección 28.7, discutimos los modos normales para la vibración de las moléculas y en la Sección 28.8, mostramos qué simetría determina cuando un modo vibracional dado de una molécula es activo en infrarrojo o Raman.También mostraremos qué simetría determina el número de modos normales que tienen las mismas frecuencias vibracionales.

Comenzamos nuestra discusión de simetría molecular discutiendo los elementos y operaciones de simetría. Los **elementos de simetría** son entidades geométricas tales como ejes, planos o puntos con respecto a los cuales se llevan a cabo las operaciones. Las **operaciones de simetría** son acciones con respecto a los elementos de simetría que dejan la molécula en una configuración que no se puede distinguir de la configuración original. Sólo hay cinco tipos diferentes de elementos de simetría para una molécula aislada, pese a que una molécula puede requerir varios elementos de cada tipo—ejes de rotación de orden n, ejes de rotación-reflexión de orden n, o planos especulares—para definir completamente su simetría. Estos elementos y operaciones se relacionan en la Tabla 28.1. Los operadores se indican mediante un acento circunflejo encima del símbolo.

Mientras otros elementos de simetría generan una única operación, los ejes C_n y S_n generan n operaciones. Elegimos la dirección de rotación en el sentido contrario a las agujas de un reloj. Sin embargo, si la llevamos a cabo consistentemente se puede usar cualquier dirección. Ejemplos de estos elementos de simetría se ilustran en la Figura 28.1 para el aleno y el PCl_5. Consideremos en primer lugar los siguientes elementos de simetría del aleno:

- Una rotación de 360°/2 = 180° en torno al **eje de rotación** C_2 que pasa a través de los átomos de carbono deja la molécula en una posición que es indistinguible de la posición original.
- Una rotación de 360°/4 = 90° en torno al eje de orden dos discutido en el punto previo, seguido de una reflexión en un plano perpendicular al eje que pasa a través del átomo de carbono central, también deja a la molécula de aleno inalterada. La operación combinada se denomina **eje de rotación–reflexión** de orden cuatro, S_4. Este eje y la rotación C_2 del punto 1 son colineales.
- Existen otros dos ejes de rotación C_2 en esta molécula. Ambos pasan a través del átomo de carbono central (C2). Consideremos los dos planos mostrados en la Figura 28.1a. Uno contiene H1 y H3 y el otro contiene H2 y H3. los dos ejes C_2 son perpendiculares a los dos planos y, por tanto, perpendiculares entre si.
- La molécula tiene dos planos especulares, como se muestra en la figura. Se designan mediante σ_v, debido a que contienen los dos ejes de orden dos, que se denominan ejes verticales.

Estos elementos de simetría para el aleno se muestran en la Figura 28.1a. Consideremos a continuación la molécula de PCl_5, que tiene los siguientes elementos de simetría:

- Un eje de rotación de tercer orden, C_3, que pasa a través de Cl1, Cl2 y el átomo de P central.
- Un **plano especular**, σ_h, que pasa a través de los centros de los tres átomos ecuactoriales de Cl. La reflexión a través de este plano deja a los átomos de Cl ecuatoriales en sus posiciones originales e intercambia los átomos axiales de Cl.
- Tres ejes C_2 que pasan a través del átomo de P central y uno de los átomos de Cl ecuatoriales.
- Tres planos especulares, σ_v, que contienen Cl1, Cl2 y P así como uno de Cl3, Cl4 o Cl5.

Uno de esos planos se muestra en la Figura 28.1b. Como se verá en la Sección 28.2, el aleno y el PCl_5 se pueden asignar a un grupo, sobre la base de los elementos de simetría de la molécula.

¿Cuál es la relación entre elementos de simetría, operadores de simetría y el grupo? Una serie de elementos de simetría forman un **grupo** si son ciertos los siguientes enunciados y sus correspondientes operadores:

- La aplicación sucesiva de dos operadores es equivalente a una de las operaciones del grupo. Esto garantiza que el grupo es cerrado.
- Existe un **operador identidad**, $\hat{E}$, que conmuta con cualquier otro operador y deja a la molécula inalterada. Pese a que este operador parece trivial, juega un importante papel como se verá más tarde. El operador identidad tiene la propiedad de $\hat{A}\hat{E} = \hat{E}\hat{A} = \hat{A}$ donde $\hat{A}$ es un elemento arbitrario del grupo.
- El grupo contiene un **operador inverso** para cada elemento del grupo. Si $\hat{B}^{-1}$ es el operador inverso de $\hat{B}$, entonces $\hat{B}\hat{B}^{-1} = \hat{B}^{-1}\hat{B} = \hat{E}$. Si $\hat{A} = \hat{B}^{-1}$, entonces $\hat{A}^{-1} = \hat{B}$. Además, $\hat{E} = \hat{E}^{-1}$.
- Los operadores son **asociativos**, lo que significa que $\hat{A}(\hat{B}\hat{C}) = (\hat{A}\hat{B})\hat{C}$.

Los grupos de interés en este capítulo se denominan **grupos puntuales** debido a que la serie de elementos de simetría intersecta en un punto o una serie de puntos. Para utlizar la potencia de la teoría de grupos en Química, se asignan las moléculas a grupos puntuales sobre la base de los elementos de simetría característicos de la molécula particular. Cada grupo puntual tiene su propia serie de elementos de simetría y correspondientes operaciones. En las secciones siguientes trabajamos con varios de estos grupos en más detalle .

28.2 Asignación de moléculas a grupos puntuales

¿Cómo se determina el grupo puntual al que pertenece una molécula? La asignación se hace usando el diagrama lógico de la Figura 28.2. Para ilustrar el uso de este diagrama lógico, asignamos NF_3, CO_2 y $Au(Cl_4)^-$ a grupos puntuales específicos. Para hacer esto es útil identificar primero los elementos de simetría más importantes. Después para hacer una asignación tentativa de un grupo puntual con esos elementos de simetría, es necesario verificar que los demás elementos de simetría del grupo están también presentes en la molécula. Comenzamos por la parte de arriba del diagrama y seguimos las ramificaciones.

NF_3 es una molécula piramidal que tiene un eje de orden tres (C_3) que pasa a través del átomo de N y un punto del plano de los átomos de F que es equidistante de los tres átomos de F. NF_3 no tiene otros ejes de rotación. La molécula tiene tres planos especulares a los que están ligados el eje C_3 , el átomo de N y un átomo de F. Estos planos son perpendiculares a la línea que conecta los otros dos átomos de flúor. Debido a que el eje C_3 está en el plano especular, concluímos que NF_3 pertenece al grupo C_{3v}. Mediante una línea roja se muestra el camino que se recorre a través del diagrama lógico de la Figura 28.2.

El dióxido de carbono es una molécula lineal con un **centro de inversión**. Estas características de simetría especifican que el CO_2 pertenece al grupo $D_{\infty h}$. El ∞ apa-

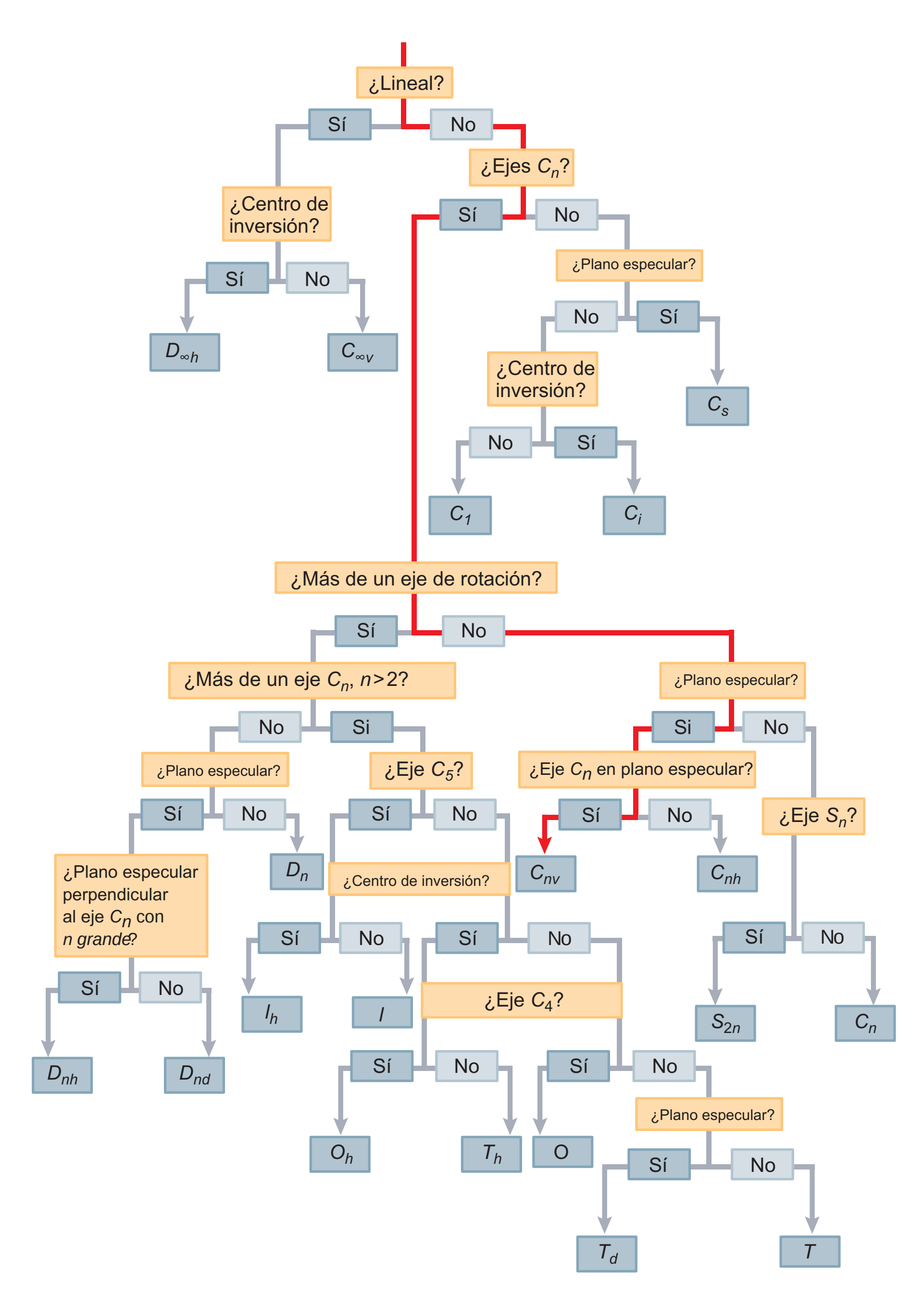


FIGURA 28.2
El diagrama lógico indica cómo se asignan las moléculas a grupos puntuales. La línea roja indica cómo se asigna NF_3 al grupo puntual C_{3v}.

rece en lugar del subíndice *n* debido a que cualquier rotación en torno al eje molecular deja la molécula inalterada.

El $Au(Cl_4)^-$ es un complejo plano cuadrado con un eje C_4. Tiene ejes C_2 perpendiculares al eje C_4, pero no otro eje C_n con $n > 2$. Tiene planos especulares, uno de los cuales es perpendicular al eje C_4. Por tanto, este complejo pertenece al grupo D_{4h}. Trace el camino a través del diagrama lógico para estas moléculas, para ver si haría las mismas asignaciones.

Estos ejemplos ilustran cómo se puede asignar una molécula dada a un grupo puntual, pero solamente hemos utilizado unas pocas operaciones de simetría de un grupo dado. En la Tabla 28.2 se relacionan un serie de grupos puntuales aplicables a moléculas pequeñas. Están recogidos todos los elementos de simetría del grupo. Nótese que varios grupos tienen

TABLA 28.2

Grupos puntuales seleccionados y sus elementos

Grupo Puntual	Elementos de simetría	Molécula ejemplo
C_s	E, σ	BFClBr (plana)
C_2	E, C_2	H_2O_2
C_{2v}	E, C_2, σ, σ'	H_2O
C_{3v}	E, C_3, C_3^2, 3σ	NF_3
$C_{\infty v}$	E, C_∞, $\infty\sigma$	HCl
C_{2h}	E, C_2, σ, i	*trans*-$C_2H_2F_2$
D_{2h}	E, C_2, C_2', $2C_2''$, σ, σ', σ'', i	C_2F_4
D_{3h}	E, C_3, C_3^2, $3C_2$, S_3, S_3^2, σ, $3\sigma'$	SO_3
D_{4h}	E, C_4, C_4^3, C_2, $2C_2'$, ${}^2C_2''$, i, S_4, S_4^3, σ, $2\sigma'$, $2\sigma''$	XeF_4
D_{6h}	E, C_6, C_6^5, C_3, C_3^2, C_2, $3C_2'$, ${}^3C_2''$, i, S_3, S_3^2, S_6, S_6^5, σ, $3\sigma'$, $3\sigma''$	C_6H_6 (benceno)
$D_{\infty h}$	E, C_∞, S_∞, ∞C_2, $\infty\sigma$, σ', i	H_2, CO_2
T_d	E, $4C_3$, $4C_3^2$, $3C_2$, $3S_4$, $3S_4^3$, 6σ	CH_4
O_h	E, $4C_3$, $4C_3^2$ $6C_2$, $3C_4$, $3C_2$, i, $3S_4$, $3S_4^3$, $4S_6$, $4S_6^5$ 3σ, $6\sigma'$	SF_6

diferentes categorías de clases de elementos de simetría, tales como C_n y σ, que se indican por primas simple y dobles. Las Clases están definidas en la Sección 28.3.

La discusión precedente de los elementos de simetría de un grupo ha sido de tipo general. En la sección siguiente, discutimos con gran detalle los elementos de simetría del grupo C_{2v}, al que pertenece el agua.

28.3 La molécula de H_2O y el grupo puntual C_{2v}

Para ganar práctica trabajando con los conceptos introducidos en la sección precedente, vamos a considerar a continuación una molécula específica, expresaremos los operadores matemáticamente y mostraremos que los elementos de simetría forman un grupo. Hacemos esto representando los operadores como matrices y demostrando que se satisfacen para este grupo particular los requerimientos de los elementos de cualquier grupo.

La Figura 28.3 muestra todos los elementos de simetría de la molécula de agua. Por convenio, el eje de rotación de simetría más alta (eje de rotación principal), C_2, está orientado según el eje z. El eje C_2 pasa a través del átomo de O. La molécula tiene dos planos especulares orientados a 90° uno de otro y su línea de intersección es el eje C_2. Debido a que los planos especulares contienen el eje de rotación principal, los planos de simetría se refieren como planos verticales y se designan mediante el subíndice v. Los planos especulares perpendiculares al eje de rotación principal se denominan horizontales y se designan mediante el subíndice h. La molécula se sitúa en el plano designado por σ_v', y el segundo plano especular se designa como σ_v , bisecta el ángulo de enlace H–O–H. Como se muestra en el Problema Ejemplo 28.1, estos dos planos especulares pertenecen a clases diferentes y, por tanto, tienen diferentes símbolos.

Los elementos que pertenecen a la misma clase se pueden transformar uno en otro mediante operaciones de simetría del grupo. Por ejemplo, los operadores $\hat{C}_n$, $\hat{C}_n^2$, ..., $\hat{C}_n^n$ pertenecen a la misma clase.

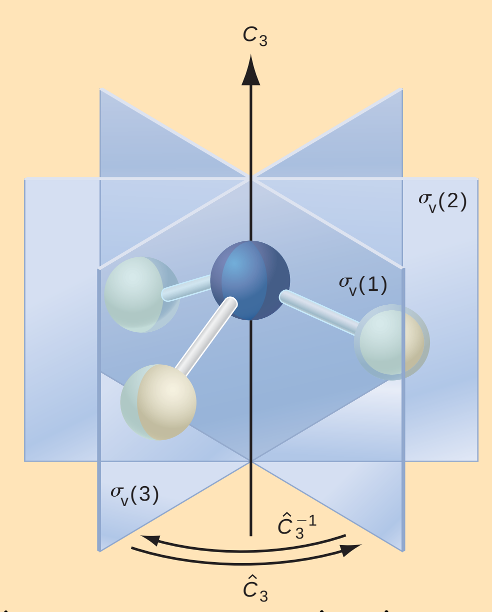
PROBLEMA EJEMPLO 28.1

a. ¿Están los tres planos especulares de la molécula de NF_3 en la misma o en diferentes clases?

b. ¿Están los dos planos especulares de H_2O en la misma o en diferente clase?

Solución

a. NF_3 pertenece al grupo C_{3v}, que contiene los operadores de rotación $\hat{C}_3$, $\hat{C}_3$, $\hat{C}_3^2 = (\hat{C}_3)^{-1}$ y $\hat{C}_3^3 = \hat{E}$ y los planos especulares verticales $\sigma_v(1)$, $\sigma_v(2)$ y $\sigma_v(3)$. Estas operaciones y elementos se ilustran en esta figura:



Vemos que $\hat{C}_3$ convierte $\sigma_v(1)$ en $\sigma_v(3)$ y $\hat{C}_3^2 = (\hat{C}_3)^{-1}$ convierte $\sigma_v(1)$ en $\sigma_v(2)$. Por tanto, los tres planos especulares pertenecen a la misma clase.

b. La Figura 28.3 muestra que ni la operación $\hat{C}_2$ ni $\hat{E}$ convierte σ_v en σ'_v. Por tanto, estos dos planos especulares están en diferentes clases.

Usando el diagrama lógico de la Figura 28.2, concluímos que H_2O pertenece a C_{2v}. Este grupo puntual se con la notación taquigráfica C_{2v} porque tiene un eje C_2 y planos especulares veticales. El grupo C_{2v} tiene cuatro elementos de simetría: el elemento identidad, un eje de rotación C_2 y dos planos especulares mutuamente perpendiculares. Los correspondientes operadores son el operador identidad $\hat{E}$ y los operadores $\hat{C}_2$, $\hat{\sigma}$ y $\hat{\sigma}'$.

Para comprender cómo actúan estos operadores, debemos introducir representaciones matemáticas de los operadores y entonces llevar a cabo las operaciones. Para hacer esto, los operadores del grupo C_{2v} están representados por matrices 3×3, que actúan sobre un vector en un espacio tridimensional. *Véase* el Suplemento de matemáticas (Apéndice A) para una introducción al trabajo con matrices.

Consideremos el efecto de los operadores de simetría sobre un vector arbitrario $\mathbf{r} = (x_1, y_1, z_1)$ originando en la intersección de los planos especulares y el eje C_2. A partir de la operación particular de simetría el vector $\mathbf{r}$ se convierte en el vector (x_2, y_2, z_2). Comenzamos con una rotación

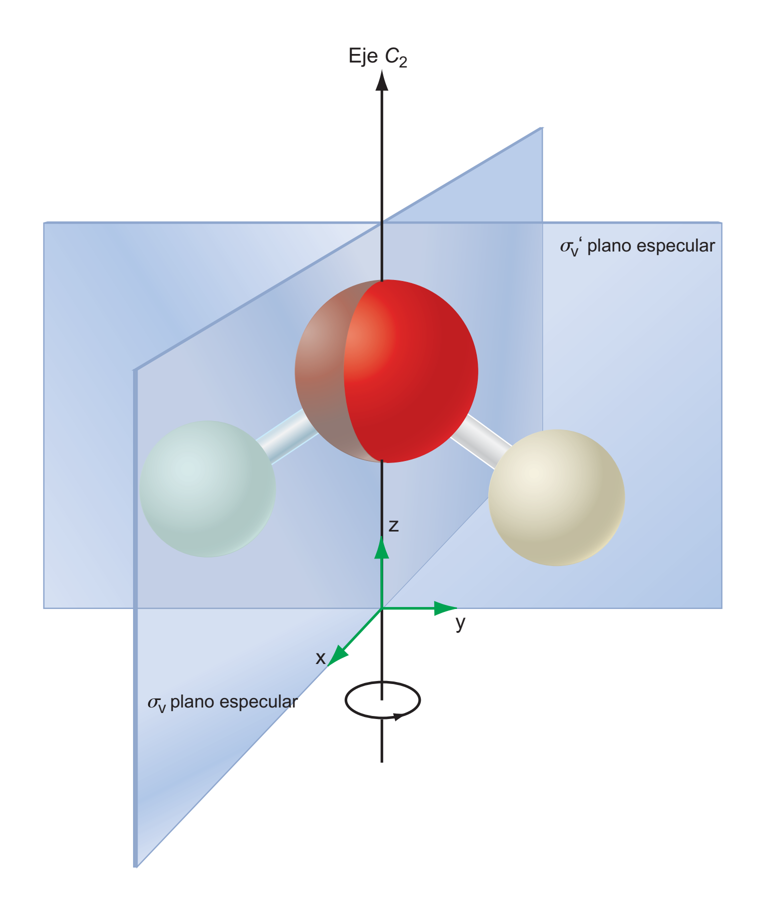


FIGURA 28.3
Se muestra la molécula de agua junto con sus elementos de simetría. Convénzase usted mismo de que los dos planos especulares son de clases diferentes.

contra las agujas del reloj de un ángulo θ en torno al eje z. Como muestra el Problema Ejemplo 28.2, la transformación de los componentes del vector se describe por la Ecuación (28.1):

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\operatorname{sen}\theta & 0 \\ \operatorname{sen}\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} \tag{28.1}$$

PROBLEMA EJEMPLO 28.2

Demuestre que una rotación en torno al eje z se puede representar por una matriz

$$\begin{pmatrix} \cos\theta & -\operatorname{sen}\theta & 0 \\ \operatorname{sen}\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

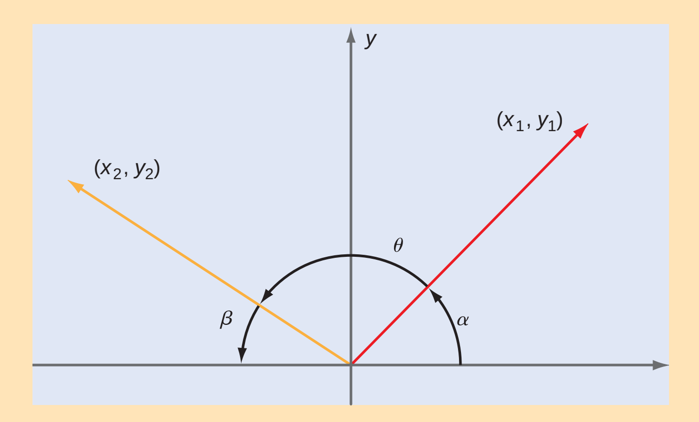
Demuestre que para una rotación de 180° esta matriz toma la forma

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Solución

La coordenada z permanece inalterada en una rotación en trono al eje z, de forma que en el plano x–y, solamente necesitamos considerar los vectores $\mathbf{r}_1 = (x_1,\ y_1)$ y $\mathbf{r}_2 = (x_2,\ y_2)$. Estas ecuaciones se pueden deducir de la figura como sigue:

$$\theta = 180° - \alpha - \beta$$
$$x_1 = r\cos\alpha, \quad y_1 = r\,\mathrm{sen}\,\alpha$$
$$x_2 = -r\cos\beta, \quad y_1 = r\,\mathrm{sen}\,\beta$$



Usando las identidades $\cos(\phi \pm \delta) = \cos\phi\cos\delta \mp \mathrm{sen}\,\phi\,\mathrm{sen}\,\delta$ y $\mathrm{sen}(\phi \pm \delta) = \mathrm{sen}\,\phi\cos\delta \pm \cos\phi\,\mathrm{sen}\,\delta$, x_2 e y_2 se pueden expresar en términos de θ y α.

$$x_2 = -r\cos\beta = -r\cos(180° - \alpha - \theta) = r\,\mathrm{sen}\,180°\,\mathrm{sen}(-\theta - \alpha) - r\cos 180°\cos(-\theta - \alpha)$$
$$= r\cos(-\theta - \alpha) = r\cos(\theta + \alpha) = r\cos\theta\cos\alpha - r\,\mathrm{sen}\,\theta\,\mathrm{sen}\,\alpha = x_1\cos\theta - y_1\,\mathrm{sen}\,\theta$$

Usando el mismo procedimiento, puede demostrarse que $y_2 = x_1\,\mathrm{sen}\,\theta + y_1\cos\theta$.

La coordenada z permanece inalterada en la rotación, de forma que $z_2 = z_1$. Las tres ecuaciones

$$x_2 = x_1\cos\theta - y_1\,\mathrm{sen}\,\theta$$
$$y_2 = x_1\,\mathrm{sen}\,\theta + y_1\cos\theta \text{ y}$$
$$z_2 = z_1$$

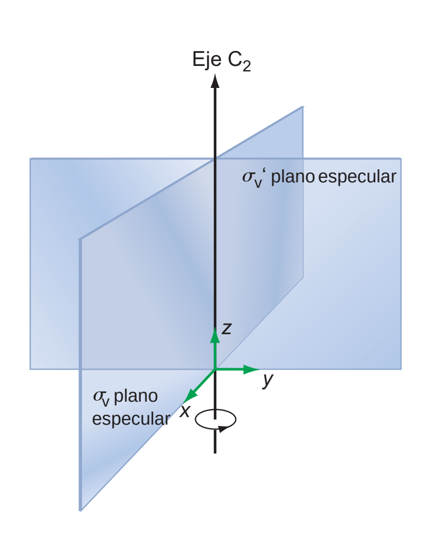
se pueden expresar en forma de matriz,

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\mathrm{sen}\,\theta & 0 \\ \mathrm{sen}\,\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}$$

Como $\cos(180°) = -1$ y $\mathrm{sen}(180°) = 0$, la matriz para la rotación de 180° en torno al eje z toma la forma

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

El efecto de los cuatro operadores, $\hat{E}$, $\hat{C}_2$, $\hat{\sigma}_v$ y $\hat{\sigma}'_v$ sobre $\mathbf{r}$ se puede deducir a partir de la Figura 28.4. Compruebe usted mismo en el Problema Ejemplo 28.1 y la Figura 28.4, que los operadores de simetría del grupo C_{2v} tienen el siguiente efecto sobre el vector $(x,\ y,\ z)$:



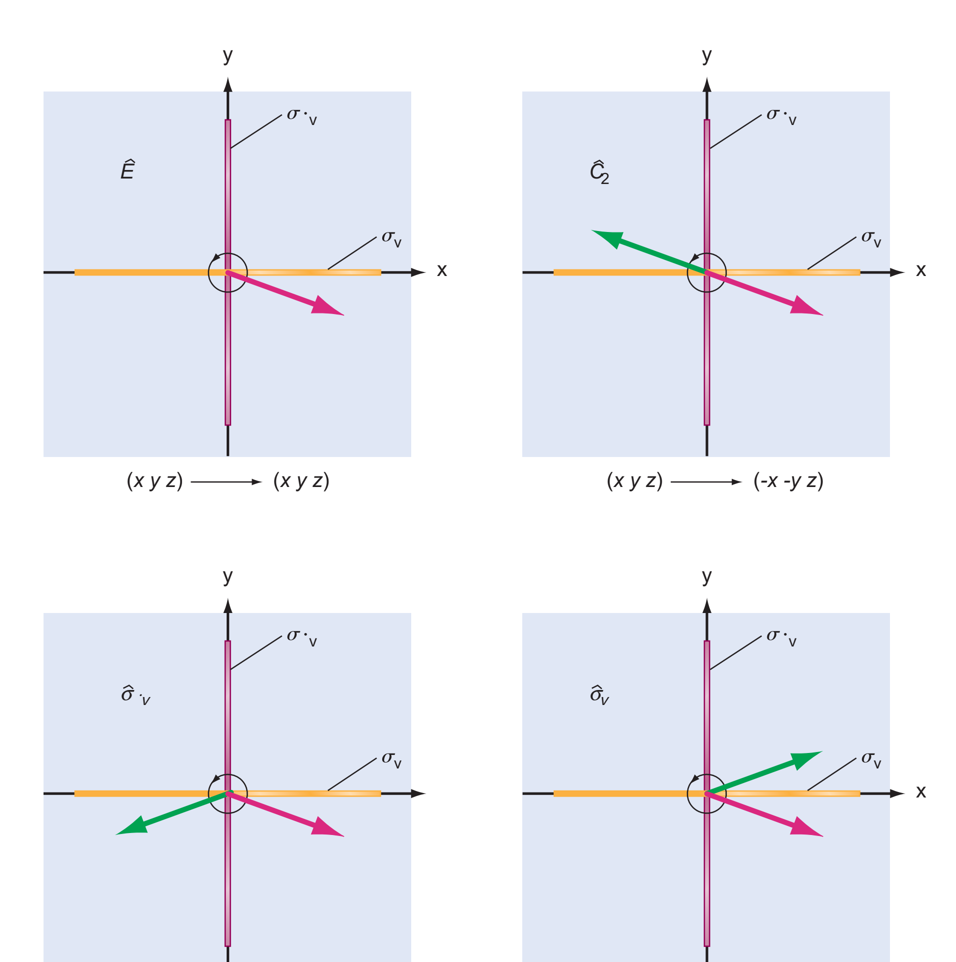


FIGURA 28.4
Esquema del efecto de las cuatro operaciones de simetría del grupo C_{2v} sobre un vector arbitrario ($x\ y\ z$). A la izquierda se muestran los elementos de simetría. Como z permanece inalterada en cualquiera de las operaciones, es suficiente determinar los cambios en las coordenadas x–y debido a las operaciones de simetría. Esto se muestra a la derecha de la figura, visto según el eje C_2. Las líneas anchas según los ejes x e y representan los planos especulares σ_v y σ'_v, respectivamente. El vector rojo se transforma en el vector azul en cada caso.

$$\hat{E}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}\Rightarrow\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix},\quad \hat{C}_2\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}\Rightarrow\begin{pmatrix}-x\\-y\\z\end{pmatrix},\quad \hat{\sigma}_{\rm v}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}\Rightarrow\begin{pmatrix}x\\-y\\z\end{pmatrix},\quad \hat{\sigma}'_{\rm v}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}\Rightarrow\begin{pmatrix}-x\\y\\z\end{pmatrix} \qquad (28.2)$$

Dados estos resultados, los operadores $\hat{E}$, $\hat{C}_2$, $\hat{\sigma}_{\rm v}$ y $\hat{\sigma}'_{\rm v}$ se pueden describir por las siguientes matrices 3 × 3:

$$\hat{E}:\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}\quad \hat{C}_2:\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}\quad \hat{\sigma}_{\rm v}:\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}\quad \hat{\sigma}'_{\rm v}:\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix} \qquad (28.3)$$

La Ecuación (28.3) da una formulación de los operadores de simetría como matrices 3 × 3. ¿Satisfacen estos operadores los requerimientos relacionados en la Sección 28.1 para que los correspondientes elementos formen un grupo? Comenzamos a responder esta pregunta mostrando en el Problema Ejemplo 28.3 que la aplicación sucesiva de dos operadores es equivalente a aplicar uno de los cuatro operadores.

TABLA 28.3
Tabla de multiplicación para operadores del grupo C_{2v}

Segunda operación	Primera operación $\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$
$\hat{E}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$
$\hat{C}_2$	$\hat{C}_2$	$\hat{E}$	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}_v$
$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$
$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{C}_2$	$\hat{E}$

PROBLEMA EJEMPLO 28.3

Evalúe $\hat{C}_2\ \hat{\sigma}_v$ y $\hat{C}_2\ \hat{C}_2$. ¿Qué operación es equivalente a las dos operaciones secuenciales?

Solución

$$\hat{C}_2\hat{\sigma}_v = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \hat{\sigma}'_v$$

$$\hat{C}_2\hat{C}_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \hat{E}$$

Vemos que el producto de los dos operadores es otro operador del grupo.

Repitiendo el procedimiento del Problema Ejemplo 28.3 con todas las posibles combinaciones de operadores, se puede generar la Tabla 28.3. Esta tabla muestra que, como se requiere, el resultado de dos operaciones sucesivas cualesquiera es otra de esas cuatro operaciones de simetría. La tabla muestra también que $\hat{C}_2\hat{C}_2 = \hat{\sigma}_v\hat{\sigma}_v = \hat{\sigma}'_v\hat{\sigma}'_v = \hat{E}$. Cada operador tiene en el grupo un operador inverso y en este caso particular, cada operador es su propio operador inverso. Las operaciones son, también, asociativas, lo que puede demostrarse evaluando una combinación arbitraria de tres operadores tales como $\hat{\sigma}_v(\hat{C}_2\hat{\sigma}'_v) - (\hat{\sigma}_v\hat{C}_2)\hat{\sigma}'_v$. Si los operadores son asociativos, esta expresión es igual a cero. Usando la tabla de multiplicación para evaluar los productos entre paréntesis en la siguiente ecuación, el resultado es

$$\hat{\sigma}_v(\hat{C}_2\hat{\sigma}'_v) - (\hat{\sigma}_v\hat{C}_2)\hat{\sigma}'_v = \hat{\sigma}_v\hat{\sigma}_v - \hat{\sigma}'_v\hat{\sigma}'_v = \hat{E} - \hat{E} = 0 \tag{28.4}$$

Usted mismo puede comprobar que cualquier otra combinación de tres operadores da el mismo resultado. Vamos a demostrar ahora que los cuatro elementos de simetría característicos de la molécula de agua satisfacen los requerimientos de un grupo.

En esta Sección, ha sido útil expresar los operadores del grupo C_{2v} como matrices 3×3 para generar la tabla de multiplicación del grupo. Volvemos a que estos operadores se pueden expresar de muchas formas diferentes. Este importante punto se discute en la siguiente sección.

28.4 Representación de los operadores de simetría, bases para las representaciones y tabla de caracteres

Las matrices deducidas en la Sección previa se denominan **representaciones** de ese grupo, lo que significa que la tabla de multiplicación del grupo se puede reproducir con matrices. Para este grupo, los operadores de simetría se pueden representar mediante números y esos números obedecen la tabla de multiplicación de un grupo. ¿Cómo se pueden representar los operadores del grupo C_{2v} mediante números? Sorprendentemente, cada operación se puede representar por el número $+1$ ó -1 y la tabla de multiplicación se sigue cumpliendo. Como mostraremos más tarde, esto está lejos de ser un resultado trivial. Mostraremos en los problemas de final del capítulo que las cuatro series siguientes de $+1$ y -1, denotadas Γ_1 hasta Γ_4, cada una satisface la tabla de multiplicación de C_{2v} y, por tanto, son representaciones individuales del grupo C_{2v}:

Representación	E	C_2	σ_v	σ'_v
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	−1	−1
Γ_3	1	−1	1	−1
Γ_4	1	−1	−1	1

Además de la serie trivial en la que se asigna valor cero a todos los operadores, ninguna otro copnjunto de números satisface la tabla de multiplicación. El hecho de que una representación de un grupo se pueda construir usando solo los números +1 y −1 significa que las matrices 1×1 bastan para describir todas las operaciones del grupo C_{2v}. Esta conclusión se puede también obtener reparando que las cuatro matrices 3×3, deducidas en la sección anterior, son diagonales, lo que significa que transforman x, y, y z independientemente en la Ecuación (28.2).

Es útil disponer la serie de números de una representación individual como un vector fila, que designamos por Γ_1 hasta Γ_4 para el grupo C_{2v}. Cada grupo tiene un número infinito de representaciones diferetnes. Por ejemplo, cuando consideramos un sistema de coordenadas cartesianas para la posición de cada átomo del agua, podríamos haber usado matrices 9×9 para describir los operadores. Sin embargo, un número mucho más pequeño de representaciones, llamado representaciones irreducibles, juega un papel fundamental en la teoría de grupos. Las **representaciones irreducibles** son matrices de dimensión más pequeña que obedecen la tabla de multiplicación del grupo. Citamos el siguiente teorema de la teoría de grupos:

> Un grupo tiene tantas representaciones irreducibles como clases de elementos de simetría.

Las representaciones irreducibles juegan un papel central en la discusión de la simetría molecular. Exploramos las representaciones irreducibles con mayor profundidad en la siguiente sección.

Debido a que el grupo C_{2v} tiene cuatro clases de elementos de simetría, solamente son posibles cuatro representaciones irreducibles diferentes. Este es un importante resultado sobre el que volveremos en la Sección 28.5. La utilidad de estas representaciones en Química Cuántica se puede ver considerando el efecto de las operaciones de simetría en los OA del oxígeno en H_2O. Consideremos los tres orbitales atómicos $2p$ diferentes de los átomos de oxígeno mostrados en la Figura 28.5.

¿Cómo se transforman los tres orbitales $2p$ del oxígeno bajo las operaciones de simetría del grupo C_{2v}? Los números se asignan a la transformación de los orbitales $2p$ del siguiente modo. Si el signo de cada lóbulo permanece inalterado en la operación, se le asigna +1 a la transformación. Si el signo de cada lóbulo se cambia, se asigna −1 a la transformación. Estos son los dos posibles resultados de las operaciones de simetría del grupo C_{2v}. Consideremos el primer OA $2p_z$. La Figura 28.5 muestra que el signo de cada lóbulo permanece el mismo después de cada operación. Por tanto, asignamos +1 a cada operación. Para el OA $2p_x$, la rotación $\hat{C}_2$ y la reflexión $\hat{\sigma}'_v$ cambia el signo de cada lóbulo, pero el signo de cada lóbulo permanece inalterado después de las operaciones $\hat{E}$ y $\hat{\sigma}_v$. Por tanto, asignamos +1 a los operadores $\hat{E}$ y $\hat{\sigma}_v$ y −1 a los operadores $\hat{C}_2$ y $\hat{\sigma}'_v$. De froma similar, para el OA $2p_y$, asignamos +1 a los operadores $\hat{E}$ y $\hat{\sigma}'_v$ y −1 a los operadores $\hat{C}_2$ y $\hat{\sigma}_v$. Nótese que si disponemos los números +1 y −1 obtenidos separadamente para los orbitales $2p_z$, $2p_x$ y $2p_y$ en el orden $\hat{E}$, $\hat{C}_2$, $\hat{\sigma}_v$ y $\hat{\sigma}'_v$, las secuencias que acabamos de deducir son idénticas a la primera, tercera y cuarta representaciones del grupo C_{2v}.

Debido a que cada uno de los OA $2p_z$, $2p_x$ y $2p_y$ se pueden asociar a diferente representación, cada uno de estos OA **forma una base** para una de las representaciones. Cuando consideramos un OA $3d_{xy}$ desocupado en el oxígeno, encontraríamos que

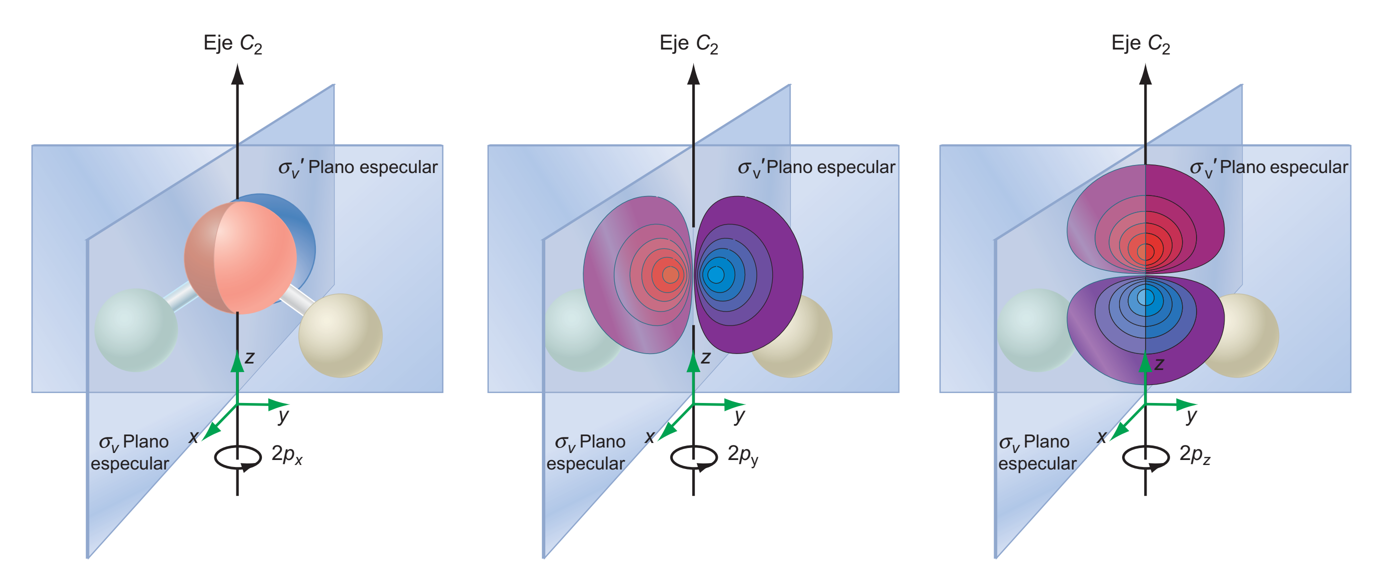


FIGURA 28.5
Los tres orbitales *p* de los átomos de oxígeno se tranforman de forma diferente bajo las operaciones de simetría del grupo C_{2v}.

forma una base de la segunda representación. En la nomenclatura de la teoría de grupos, se dice que un OA o cualquier otra función, **pertenece a una representación particular** si forma una base de esa representación. Hasta aquí, hemos demostrado que las matrices 3 × 3, una serie apropiada de números +1 y −1 y los OA del oxígeno, forman una base del grupo puntual C_{2v}.

La información de las posibles representaciones discutidas se puede reunir de una forma conocida como **tabla de caracteres**. Cada grupo puntual tiene su tabla de caracteres única. La tabla de caracteres para el grupo C_{2v} es como sigue:

	E	C_2	σ_v	σ_v'			
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2	$2p_z$(O)
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy	$3d_{xy}$(O)
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	xz	$2p_x$(O)
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz	$2p_y$(O)

Mucha información de esta tabla de caracteres se dedujo para clarificar el origen de las entradas individuales. Sin embargo, esto no es necesario ya que las tablas de caracteres para los grupos puntuales en este formato estándar son muy accesibles y están recogidas en el Apéndice C.

La tabla de caracteres es el resultado más importante de la teoría de grupos para los químicos. Por tanto, la estructura y entradas individuales de la tabla de caracteres las dicutiremos ahora con detalle. La columna más a la izquierda de una tabla de caracteres muestra el símbolo de cada representación irreducible. Por convenio, una representación que es simétrica (+1) con respecto a la rotación en torno al eje principal, C_2 en este caso, viene dado por el símbolo *A*. Una representación que es antisimétrica (−1) con respecto a la rotación en torno al eje principal, viene dada por el símbolo *B*. Se usa el súbíndice 1 (2) para las representaciones que son simétricas (antisimetricas) con respecto a un eje perpendicular C_2 al eje principal. Si tal eje no es un elemento del grupo, se usa la simetría con respecto al plano especular vertical, $\hat{\sigma}_v$ en este caso. La representación en la que todas las entradas son +1 se denomina representación totalmente simétrica. Cada grupo tiene una **representación totalmente simétrica**.

La siguiente sección de la tabla (columnas 2 a 5) tiene una entrada para cada operación del grupo, en cada representación. Estas entradas se llaman **caracteres**. La sección de la derecha de la tabla (columnas 6 a 8) muestra varias de las muchas posibles bases para cada representación. La columna 6 muestra las bases en términos de las tres coordenadas cartesianas y las rotaciones en torno a los tres ejes. La columna 8 muestra los OA del átomo de oxígeno que pueden usarse como bases para las di-

ferentes representaciones; nótese que esta columna no se muestra, usualmente, en las tablas de caracteres. Aquí se muestra porque trabajaremos después con estas **funciones de base**. Consideremos a continuación las columnas 6 y 7 en esta sección, que tiene entradas basadas en las coordenadas x, y y z y las rotaciones en torno a los ejes designados por R_x, R_y y R_z. Mostraremos más tarde que la rotación R_z y las diferentes combinaciones de coordenadas son bases de las representaciones indicadas.

¿Cómo se puede demostrar que las funciones indicadas son bases de las cuatro representaciones irreducibles? La Ecuación (28.2) muestra que el efecto de cualquiera de los operadores C_{2v} sobre las componentes x, y y z de un vector tridimensional arbitrario son $x \to \pm x,\ y \to \pm y\ \text{ y }\ z \to z$. Debido a que z no cambia de signo bajo cualquiera de los operadores, todos los caracteres de la representación tienen el valor +1. Por tanto, z es una base de la representación A_1. Similarmente, debido a que x^2, y^2 y z^2 no cambian bajo cualquiera de las operaciones, estas funciones son también bases de la representación A_1. La Ecuación (28.2) muestra que el producto $xy \to xy$ para $\hat{E}$ y $\hat{C}_2$ y $xy \to -xy$ para $\hat{\sigma}_v$ y $\hat{\sigma}'_v$. Por tanto, el producto xy es una base de la representación A_2. Debido a que z no cambia de signo bajo cualquier operación, xz e yz se transforman como x e y. Por tanto, la Ecuación 28.2 muestra que las funciones x y xz son bases para la representación B_1, e y e yz son bases para la representación B_2.

El Problema Ejemplo 28.1 demuestra que en la operación R_z (C_2 en este caso), $x \to -x,\ y \to -y\ \text{ y }\ z \to z$. Por tanto, el producto xy permanece inalterado, debido a que $xy \to (-x)(-y) = xy$. Esto muestra que ambos R_z y xy son bases de la representación A_2. No probaremos que R_x y R_y son bases de las representaciones B_1 y B_2, pero el procedimiento para hacer eso es el mismo que el del orden de las representaciones. Como vimos en la Sección 28.3, los operadores de rotación son matrices tridimensionales. Por tanto, en contraste con las bases de coordenadas, los operadores de rotación son bases de las **representaciones reducibles**, porque su dimensión es mayor que uno.

Como se mostró anteriormente, todas las representaciones irreducibles del grupo C_{2v} tienen una dimensión. Sin embargo, es útil considerar representaciones reducibles para este grupo R_x, R_y y R_z, que son todas tridimensionales, para visualizar como actúan los operadores individuales sobre un vector arbitrario. Alguno de estos grupos discutidos en este capítulo tienen también representaciones irreducibles, cuya dimensionalidad es dos o tres. Por tanto, antes de comenzar a trabajar con problemas de interés usando las tablas de caracteres, es necesario discutir la dimensionalidad de las representaciones irreducibles.

28.5 Dimensión de una representación

Las bases de las diferentes representaciones del grupo C_{2v} incluyen bien x o y o z, pero no una combinación lineal de dos coordenadas, tales como $x + y$. Este es el caso porque bajo cualquier transformación $(x, y, z) \to (x', y', z')$, x' sólo es función de x no siendo una función de x e y o x y z o x, y, y z. Se pueden hacer enunciados similares para y' y z'. En consecuencia, todas las matrices que describen a los operadores del grupo C_{2v} tienen forma diagonal, como se muestra en al Ecuación (28.3).

La matriz generada por dos operaciones sucesivas de matrices diagonales, que se denota por $\hat{R}''' = \hat{R}'\hat{R}''$, es también una matriz diagonal, cuyos elementos están dados por

$$\hat{R}'''_{ii} = \hat{R}'_{ii}\hat{R}''_{ii} \tag{28.5}$$

La **dimensión de una representación** se define como el tamaño de la matriz usada para representar las operaciones de simetría. Como se discutió anteriormente, las matrices de la Ecuación (28.5) forman una representación tridimensional del grupo C_{2v}. Sin embargo, debido a que todas las matrices son diagonales, las operaciones con matrices 3×3 se pueden reducir a operaciones con tres matrices 1×1, que constan en números +1 y −1. Por tanto, la representación reducible tridimensional de la Ecuación (28.5) se puede reducir a tres representaciones unidimensionales.

Los grupos puntuales pueden también tener representaciones irreducibles de **dos dimensiones** y de **tres dimensiones**. Si x' y/o $y' = f(x, y)$ para una representación,

entonces la base será (x, y) y la dimensión de la representación irreducible es dos. Al menos una de las matrices representantes de los operadores tendrá la forma

$$\begin{pmatrix} a & b & 0 \\ c & d & 0 \\ 0 & 0 & e \end{pmatrix}$$

en la que las entradas a a e en general son no nulas. Si x' y/o y' y/o $z' = f(x, y, z)$ la dimensión de la representación es tres y, al menos, uno de los operadores tiene la forma

$$\begin{pmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & j \end{pmatrix}$$

en la que las entradas a a j en general son no nulas.

¿Cómo sabemos cuántas representaciones irreducibles tiene un grupo y cuál es su dimensión? Se usa el siguiente resultado de la teoría de grupos para responder a esta cuestión:

La dimensión de las diferentes representaciones irreducibles, d_j, y el **orden del grupo**, h, definido como el número de elementos de simetría del grupo, están relacionados por la ecuación

$$\sum_{j=1}^{N} d_j^2 = h \tag{28.6}$$

Esta suma se extiende a cada clase de elementos de simetría del grupo, en lugar de a los elementos.

Debido a que cada grupo puntual contiene la representación totalmente simétrica unidimensional, al menos uno de los $d_j = 1$. Aplicamos esta fórmula a las representaciones C_{2v}. Este grupo tiene cuatro elementos y todos pertenecen a diferentes clases. Por tanto, hay cuatro representaciones diferentes. La única serie de enteros no nulos que satisface la ecuación

$$d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + d_4^2 = 4 \tag{28.7}$$

es $d_1 = d_2 = d_3 = d_4 = 1$. Concluimos que todas las representaciones irreducibles del grupo C_{2v} son unidimensionales. Como una matriz 1×1 no se puede reducir a una dimensión más baja, todas las representaciones unidimensionales son irreducibles.

Para el grupo C_{2v}, el número de representaciones irreducibles es igual al número de elementos y clases. Más general, el número de representaciones irreducibles es igual al número de clases de cualquier grupo. Recordemos que todos los operadores generados a partir de un elemento de simetría único y sucesivas aplicaciones de los otros operadores del grupo pertenecen a la misma clase. Por ejemplo, consideremos NF_3, que pertenece al grupo C_{3v}. Como se muestra en el Problema Ejemplo 28.1, las rotaciones C_3 y C_3^2 del grupo C_{3v} pertenecen a la misma clase. Los tres planos especulares σ_v también pertenecen a la misma clase, porque el segundo y tercer planos se generan a partir del primero aplicando $\hat{C}_3$ y $\hat{C}_3^2$. Por tanto, el grupo C_{3v} tiene seis elementos, pero sólo tres clases.

A continuación mostramos que el grupo puntual C_{3v} tiene una representación que no es unidimensional. Usando el resultado del Problema ejemplo 28.2, la matriz que describe una rotación de 120° es

$$\hat{C}_3 = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\operatorname{sen}\theta & 0 \\ \operatorname{sen}\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{28.8}$$

Los otros operadores de este grupo tienen forma diagonal. El operador $\hat{C}_3$ no tiene forma diagonal y $\hat{C}_3$ que actúa sobre el vector (x, y, z) mezcla x e y. Sin embargo, z' depende

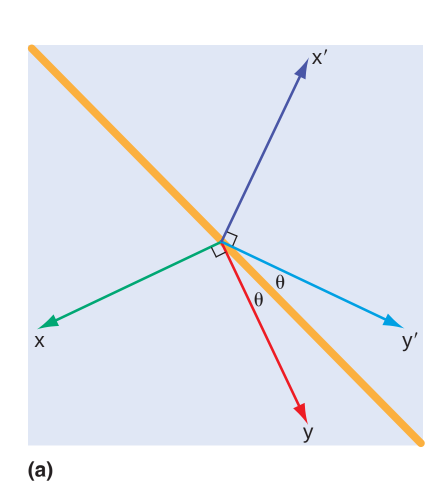
sólo de z y no de x o y. Por tanto, es posible reducir el operador matriz 3×3 para el $\hat{C}_3$ en operadores matriz separados irreducibles 2×2 y 1×1. Concluimos que el grupo puntual C_{3v} contiene una representación irreducible bidimensional. El Problema Ejemplo 28.4 muestra cómo determinar el número y dimensión de las representaciones irreducibles restantes del grupo C_{3v}.

PROBLEMA EJEMPLO 28.4

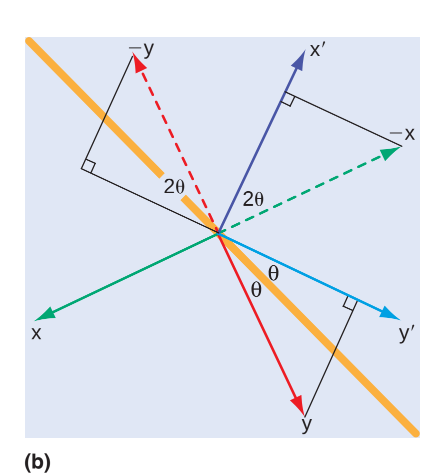
El grupo C_{3v} tiene los elementos $\hat{E}$, $\hat{C}_3$ y $\hat{C}_3^2$ y tres planos especulares σ_v. ¿Cuántas representaciones irreducibles diferentes tiene este grupo y cuál es la dimensionalidad de cada representación irreducible?

Solución

El orden del grupo es el número de elementos, de forma que $h = 6$. El número de representaciones es el número de clases. Como anteriormente discutimos, $\hat{C}_3$ y $\hat{C}_3^2$ pertenecen a una clase y lo mismo es cierto para las tres reflexiones σ_v. Pese a que el grupo tiene seis elementos, sólo tiene tres clases. Por tanto, el grupo tiene tres representaciones irreducibles. Se resuelve la ecuación $l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 = 6$ para obtener la dimensión de las representaciones y uno de los valores debe ser 1. La única solución posible es $l_1 = l_2 = 1$ y $l_3 = 2$. Vemos que el grupo C_{3v} contiene una representación de dos dimensiones y dos representaciones de una dimensión.



(a)



(b)

FIGURA 28.6
Descripción esquemática de la transformación de coordenadas x–y efectuada mediante un plano especular, σ, que contiene al eje z. (a) El sistema de coordenadas x–y para el que el eje y se ha rotado un ángulo θ relativo al plano especular se refleja a través del plano especular (línea amarilla). Esta operación genera el sistema de coordenadas x'–y'. (b) Se muestra la geometría usada para deducir la Ecuación 28.9.

Para practicar trabajando con representaciones irreducibles de más de una dimensión, deducimos a continuación las matrices de las operaciones individuales que describen la representación bidimensional del grupo C_{3v}. El Problema Ejemplo 28.2 muestra cómo establecer las matrices para los operadores de rotación. La Figura 28.6 muestra cómo se transforma el sistema de coordenadas x–y mediante un plano especular, σ.

Los valores x' e y' están relacionados con x y y por

$$x' = -x\cos 2\theta - y\,\text{sen}\,2\theta$$
$$y' = -x\,\text{sen}\,2\theta + y\cos 2\theta \qquad (28.9)$$

La Ecuación (28.9) se usa para evaluar las matrices 2×2 para los planos especulares $\hat{\sigma}$, $\hat{\sigma}'$ y $\hat{\sigma}''$ a 0, $\pi/3$ y $2\pi/3$, y la Ecuación (28.1) se usa para evaluar las matrices 2×2 para $\hat{C}_3$ y $\hat{C}_3^2$. Los operadores resultantes para la representación bidimensional del grupo C_{3v} se muestran en la Ecuación (28.10). Recordemos que $\hat{\sigma}$, $\hat{\sigma}'$ y $\hat{\sigma}''$ pertenecen todos a la clase uno, como $\hat{C}_3$ y $\hat{C}_3^2$.

$$\hat{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} -\cos 0 & -\text{sen}\,0 \\ -\text{sen}\,0 & \cos 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{\sigma}' = \begin{pmatrix} -\cos(2\pi/3) & -\text{sen}(2\pi/3) \\ -\text{sen}(2\pi/3) & \cos(2\pi/3) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$$

$$\hat{\sigma}'' = \begin{pmatrix} -\cos(4\pi/3) & -\text{sen}(4\pi/3) \\ -\text{sen}(4\pi/3) & \cos(4\pi/3) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$$

$$\hat{C}_3 = \begin{pmatrix} \cos(2\pi/3) & -\text{sen}(2\pi/3) \\ \text{sen}(2\pi/3) & \cos(2\pi/3) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix} \qquad (28.10)$$

$$\hat{C}_3^2 = \begin{pmatrix} \cos(4\pi/3) & -\text{sen}(4\pi/3) \\ \text{sen}(4\pi/3) & \cos(4\pi/3) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$$

¿Cómo se construye la tabla de caracteres para el grupo C_{3v}? En particular, cómo se asignan los caracteres a la representación de dos dimensiones, que generalmente se llama E?

(No confunda este símbolo con la representación en dos dimensiones del operador $\hat{E}$.) Utilizamos el siguiente teorema de la teoría de grupos:

El carácter de un operador en una representación de dimensión mayor que uno está dado por la suma de los elementos diagonales de la matriz.

Usando esta regla, vemos que el carácter de $\hat{\sigma}$, $\hat{\sigma}'$ y $\hat{\sigma}''$ es 0 y el de $\hat{C}_3$ y $\hat{C}_3^2$ es -1. Como esperábamos, el carácter de todos los elementos de una clase es el mismo. Recordemos también que cada grupo tiene una representación totalmente simétrica en la que todos los carácteres son +1.

Debido a que el grupo C_{3v} contiene tres clases, debe tener tres repreentaciones irreducibles. Introducimos la información que hemos obtenido anteriormente para A_1 y E en la siguiente tabla de caracteres parcialmente completa. Todos los operadores de simetría de una clase están agrupados en una tabla de caracteres. Por ejemplo, en la siguiente lista, los elementos C_3 y C_3^2 están recogidos como $2C_3$ para que la notación sea compacta.

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
?	a	b	c
E	2	−1	0

¿Cómo podemos obtener los valores de los caracteres a, b y c ? Usaremos otro resultado de la teoría de grupos:

Si la serie de caracteres asociados a una representación del grupo se ve como un vector, $\Gamma_i = \chi_i(\hat{R}_j)$, con una componente para cada elemento del grupo, es válida la siguiente condición:

$$\Gamma_i\Gamma_k = \sum_{j=1}^{h} \chi_i(\hat{R}_j)\chi_k(\hat{R}_j) = h\delta_{ik}, \text{ donde } \delta_{ik} = 0 \text{ si } i \neq k \text{ y } 1 \text{ si } i = k \quad (28.11)$$

o, de forma equivalente, $\Gamma_i\Gamma_k = \chi_i(\hat{R}_j)\bullet\chi_k(\hat{R}_j) = h\delta_{ik}$. La suma se extiende a todos los elementos del grupo.

PROBLEMA EJEMPLO 28.5

Determine los coeficientes desconocidos a, b y c para la tabla de caracteres precedente parcialmente completa y asigne el símbolo apropiado a la representación irreducible.

Solución

Del Problema Ejemplo 28.4, sabemos que la representación desconocida es unidimensional. De la Ecuación (28.11), sabemos que los $\chi_i(\hat{R}_j)$ para diferentes valores del índice i son ortogonales. Por tanto,

$$\vec{\chi}_?\bullet\vec{\chi}_{A_1} = a + b + b + c + c + c = a + 2b + 3c = 0$$

$$\vec{\chi}_?\bullet\vec{\chi}_E = 2a - b - b = 2a - 2b = 0$$

Podríamos también tomar la suma para todas las clases y multiplicar cada término por el número de elementos de la clase, porque todos los elementos de una clase tienen el mismo carácter. También sabemos que $a = 1$ porque es el carácter del operador identidad. Resolviendo las ecuaciones da los resultados de $b = 1$ y $c = -1$. Como el carácter de C_3 es +1 y el carácter de σ_v es −1, la representación incógnita se designa por A_2. La Tabla 28.4 muestra la tabla de caracteres C_{3v} completa.

TABLA 28.4

La tabla de caracteres C_{3v}

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy),(xz, yz)$

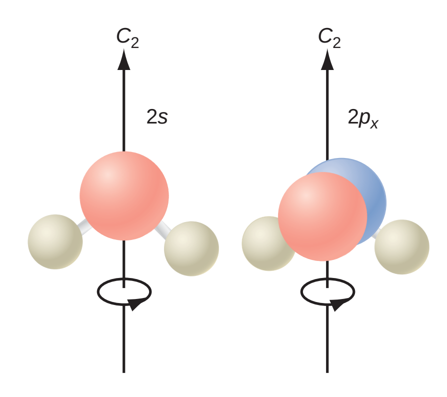
Nótese que las funciones de base bidimensionales aparecen a pares. Deberemos comprobar que z y R_z son bases de las representaciones A_1 y A_2, respectivamente, en los problemas del final del capítulo.

28.6 Utilización de las representaciones C_{2v} para construir los orbitales moleculares de H_2O

En las secciones anteriores se han discutido varios aspectos de la teoría de grupos. En particular, se ha explicado la estructura de la tabla de caracteres, que es el resultado más importante de la teoría de grupos para los químicos. Ahora ilustramos la utilidad de las tablas de caracteres para resolver un problema de interés químico, a saber, la construcción de los OM que incorporan la simetría de la molécula. ¿Por qué es esto deseable?

Para responder a esta cuestión, consideremos la relación entre el operador energía total, las funciones de onda moleculares ψ_j, y la simetría de la molécula. Una molécula que ha sufrido una de sus operaciones de simetría, $\hat{A}$, es indistinguible de la molécula original. Por tanto, $\hat{H}$ debe permanecer inalterado bajo esta y cualquier otra operación de simetría del grupo, porque la energía total de la molécula es la misma en cualquiera de sus posiciones equivalentes. Si es así, entonces $\hat{H}$ pertenece a la representación totalmente simétrica.

Debido a que el orden de aplicación de $\hat{H}$ y $\hat{A}$ es irrelevante, de aquí se sigue que $\hat{H}$ y $\hat{A}$ commutan. Por tanto, como se discute en el Capítulo 17, se pueden encontrar las funciones propias de $\hat{H}$, que simultáneamente son funciones propias de $\hat{A}$ y de todos los operadores del grupo. Estos **OM adaptados a la simetría**, que muestran la simetría de la molécula, son de importanica central en Química Cuántica. En esta sección, ilustramos cómo encontrar las combinaciones apropiadas de los OA que dan OM adaptados a la simetría. No todos los OA contribuyen a un OM particular adaptado a la simetría. Invocando la simetría de una molécula resultan una serie de OM que constan de menos OA que los que se hubieran obtenido si se hubiera despreciado la simetría molecular.



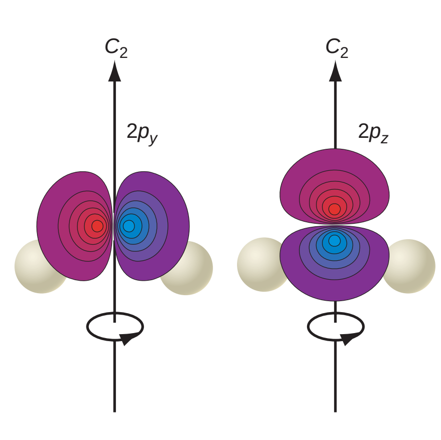


FIGURA 28.7
Descripción de los orbitales atómicos del oxígeno que se consideran contribuyentes a los OM formados usando $\phi_+ = \phi_{H1sA} + \phi_{H1sB}$.

Consideremos un ejemplo específico. ¿Cual de los OA del oxígeno contribuyen a los OM adaptados a la simetría del agua y son también funciones propias de $\hat{H}$ y los operadores del grupo C_{2v}? Comenzamos preguntando cual de los cuatro OA de valencia del oxígeno se puede combinar con los OA del hidrógeno para formar OM adaptados a la simetría. Sólo los OA del oxígeno que tienen un solapamiento no nulo con los OA del hidrógeno son útiles para este propósito. Todas las posibles combinaciones se muestran en la Figura 28.7. Consideremos primero la combinación en fase de los OA del hidrógeno, $\phi_+ = \phi_{H1sA} + \phi_{H1sB}$.

La integral de solapamiento S_{1j} entre el orbital ϕ_+ y un oxígeno AO ϕ_j se define por

$$S_{+j} = \int \phi_+^* \phi_j d\tau \qquad (28.12)$$

Como veremos más tarde, el valor de la integral de solapamiento está determinado por la simetría del integrando. Si ϕ_+ pertenece a una representación y ϕ_j pertenece a otra, ¿qué

puede decirse sobre la simetría del producto directo $\phi_+ \cdot \phi_j$? Usaremos un resultado de la teoría de grupos para responder a esta cuestión:

> El carácter de un operador $\hat{R}$ ($\hat{E}$, $\hat{C}_2$, $\hat{\sigma}_v$ o $\hat{\sigma}'_v$ para el grupo C_{2v}) del producto directo de dos representaciones está dado por
>
> $$\chi_{producto}(\hat{R}) = \chi_i(\hat{R})\chi_j(\hat{R}) \quad (28.13)$$

Por ejemplo, si ϕ_+ pertenece a A_2, y ϕ_j pertenece a B_2, $\Gamma_{producto}$ se puede calcular a partir de los términos $\chi_{producto}$ como sigue:

$$\Gamma_{producto} = \vec{\chi}_{A_2}(\hat{R})\vec{\chi}_{B_2}(\hat{R}) = \left[1\times1 \quad 1\times(-1) \quad (-1)\times(-1) \quad (-1)\times1\right] \\ = (1 \quad -1 \quad 1 \quad -1) \quad (28.14)$$

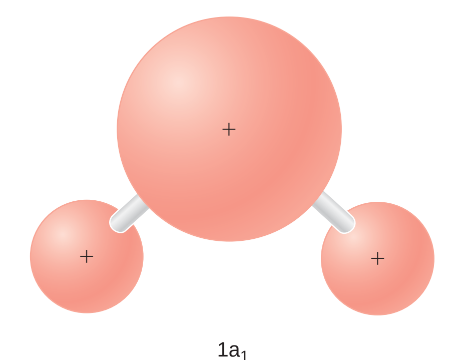
Mirando la tabla de caracteres C_{2v}, podemos ver que el producto directo $A_2 \bullet B_2$ pertenece a B_1.

¿Qué utilidad tiene este resultado para decidir cuál de los OA del oxígeno contribuyen a los OM del agua adaptados a la simetría? Debido a que S_{1j} es justamente un número, no puede cambiar con la aplicación de cualquiera de los operadores del grupo C_{2v} a la integral. En otras palabras, S_{1j} pertenece a la representación A_1. Lo mismo debe ser cierto para el integrando y, por tanto, éste debe pertenecer también a la representación A_1. Esto requiere que cada carácter de la representación de $\phi_+^*\phi_j$ es igual a uno. Concluimos que

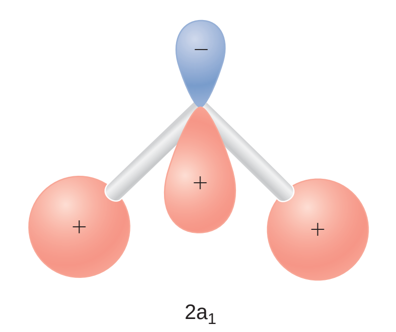
$$\sum_{k=1}^{h} \chi_+(\hat{R}_k)\chi_j(\hat{R}_k) = h \quad (28.15)$$

Sin embargo, de acuerdo con la Ecuación (28.11), esta ecuación nunca se satisface si las dos representaciones a la que pertenecen los orbitales denotados por + y j son diferentes. Concluimos que *la integral de solapamiento entre dos combinaciones de OA es no nula si las combinaciones pertenecen a la misma representación*.

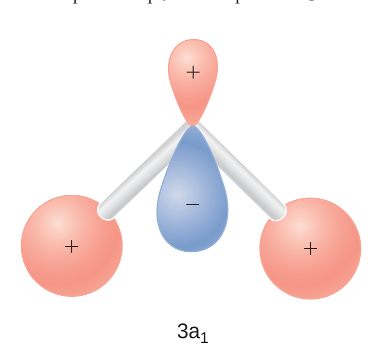
Usando este resultado, ¿cuál de los OA del oxígeno de la Figura 28.7 forman OM adaptados a la simetría con la combinación $\phi_+ = \phi_{H1sA} + \phi_{H1sB}$? El orbital ϕ_+ queda inalterado por cualquiera de los operadores de simetría, de forma que debe pertencer a la representación A_1. El OA 2s del oxígeno es esféricamente simétrico, de forma que se transforma como $x^2 + y^2 + z^2$. Como muestra la tabla de caracteres C_{2v}, el OA 2s pertenece a la representación A_1, como el orbital $2p_z$. En contraste, los OA $2p_x$ y $2p_y$ del oxígeno pertenecen a las representaciones B_1 y B_2, respectivamente. Por tanto, sólo los OA 2s y $2p_z$ del oxígeno pertenecen a la misma representación irreducible que ϕ_+ y sólo estos OA contribuirán a los OM implicados en ϕ_+. Las combinaciones de los OA 2s y $2p_z$ del oxígeno con $\phi_+ = \phi_{H1sA} + \phi_{H1sB}$ resultan los OM $1a_1$, el $2a_1$ y el $3a_1$, del agua.



$1a_1$



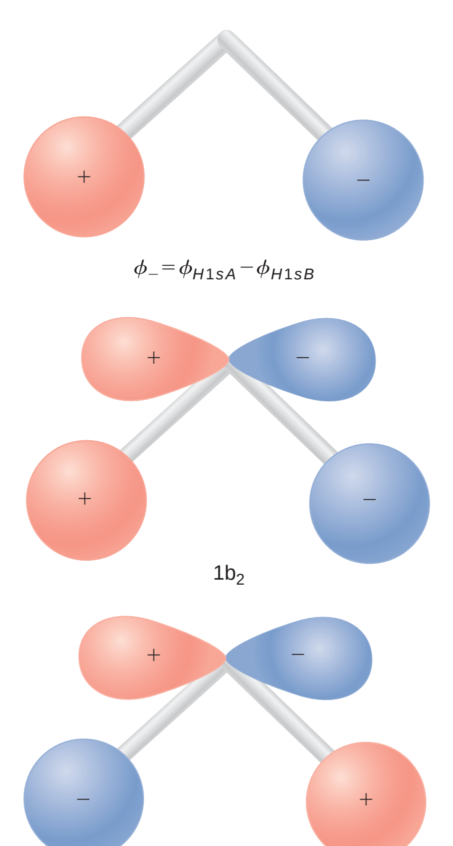
$2a_1$



$3a_1$

Ahora tenemos una explicación de la nomenclatura intrducida en la Figura 28.7 para los OM del agua adaptados a la simetría. El a_1 se refiere a la particular representación irre-

ducible del grupo C_{2v} y los enteros 1, 2, …, se refieren al OM más bajo de energía, siguiente más bajo …, pertenecientes a la representación A_1.



PROBLEMA EJEMPLO 28.6

¿Cuál de los OA del oxígeno de la Figura 28.7 participa formando OM del agua adaptados a la simetría, con la combinación antisimétrica de los OA del hidrógeno, definida por $\phi_- = \phi_{H1sA} - \phi_{H1sB}$?

Solución

La combinación antisimétrica de OA del H está dada por $\phi_- = \phi_{H1sA} - \phi_{H1sB}$, mostrada al margen. Considerando las operaciones C_{2v} mostradas en la Figura 28.4, compruebe que la tabla de caracteres de las diferentes operaciones son $\hat{E}$: +1, $\hat{C}_2$: −1, $\hat{\sigma}_v$: −1 y $\hat{\sigma}'_v$: +1. Por tanto, ϕ_- pertenece a la representación B_2. De los OA del oxígeno de valencia, sólo el orbital $2p_y$ pertenece a la representación B_2. Por tanto, el único OM formado a partir de ϕ_- y los orbitales $2s$ y $2p$ que tienen la simetría de la molécula de H_2O y tiene también un solapamiento no nulo con los OA son los OM denotados por $1b_2$ y $2b_2$, que se muestran al margen y en la Figura 24.7. Esta nomenclatura indica que son los OM más bajo en energía y el siguiente más bajo de simetría B_2.

Hacemos ahora una importante generalización del resultado obtenido. Las mismas consideraciones de simetría usadas para la integral de solapamiento se aplican a evaluar las integrales del tipo $H_{ab} = \int \psi_a^* \hat{H} \psi_b d\tau$. Como se muestra en los Capítulos 23 y24, tales integrales aparecen cuando se calcula la integral total. El valor de H_{ab} es cero, salvo que $\psi_a^* \hat{H} \psi_b$ pertenezca a la representación A_1. Debido a que $\hat{H}$ pertenece a la representación A_1, H_{ab} será cero, salvo que ψ_a y ψ_b pertenezcan a la misma representación (no necesariamente la representación A_1). Sólo entonces el integrando $\psi_a^* \hat{H} \psi_b$ contiene la representación A_1. Este importante resultado es de gran ayuda para avaluar las entradas de un determinante secular tal como el encontrado en los Capítulos 23 y 24.

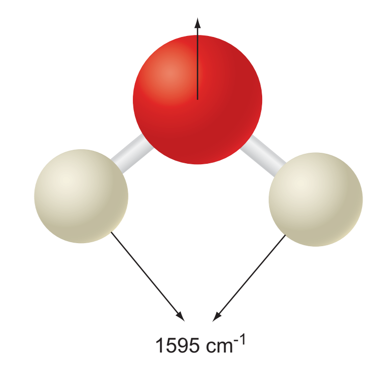
En la discusión precedente, se generaron ad hoc los OM de H_2O adaptados a la simetría a partir de OA que pertenecen a diferentes representaciones irreducibles del grupo C_{2v}. En las Sección Suplemento 28.9, discutiremos un método potente, llamado método del operador de proyección que permite construir los OM adaptados a la simetría para moléculas arbitrarias.

28.7 Simetría de los modos normales de vibración de las moléculas

Los movimientos vibracionales de los átomos individuales de una molécula podrían parecer que son caóticos e independientes unos de otros. Sin embargo, las reglas de selección para la espectroscopía vibracional infrarroja y Raman son características de los modos normales de una molécula, que pueden describirse en la siguiente forma. En un modo normal de vibración, cada átomo se desplaza de su posición de equilibrio mediante un vector que puede, pero no necesita, estar ligado según la dirección de enlace (por ejemplo en un modo de flexión). Las direcciones y magnitudes de los desplazamientos son las mismas para todos los átomos. Se puede decir lo siguiente del movimiento de los átomos en el modo normal:

- Durante un periodo vibracional, el centro de masas de la molécula permanece fijo y todos los átomos de la molécula sufren movimientos periódicos en fase, en torno a sus posiciones de equilibrio.

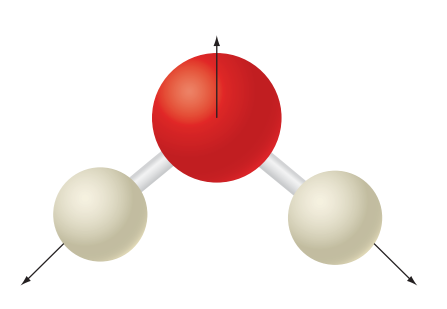
- Todos los átomos de una molécula alcanzan sus amplitudes máxima y mínima al mismo tiempo.
- Estos movimientos colectivos se denominan **modos normales** y las frecuencias se llaman **frecuencias de los modos normales**.
- Las frecuencias medidas en la espectroscopía vibracional son las frecuencias de los modos normales.
- Todos los modos normales son independientes en la aproximación armónica, significando que la excitación de un modo normal no transfiere energía vibracional a otro modo normal.
- Cualquier movimiento aparentemente al azar de los átomos en una molécula puede expresarse como una combinación lineal de modos normales de la molécula.



¿Cuántos modos normales tiene una molécula? Un átomo aislado tiene tres grados de libertad translacional; por tanto, una molécula que consta de n átomos, tiene $3n$ grados de libertad. Tres de estos son traslaciones de la molécula y no son de interés aquí. Una molécula no lineal con n átomos tiene tres grados de libertad rotacional y los restantes $3n$ - 6 grados de libertad internos, corresponden a modos normales de vibración. Debido a que una molécula lineal tiene sólo dos grados de libertad rotacional, tiene $3n - 5$ modos normales de vibración. Para una molécula diatómica, hay sólo un modo vibracional y el movimiento de los átomos está dirigido según el enlace. En la aproximación armónica,

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)x^2$$

donde x es el desplazamiento de la posición de equilibrio en las coordenadas del centro de masas. Para una molécula con N grados de libertad vibracional, la energía potencial está dada por

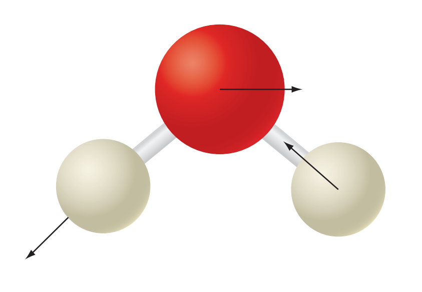


$$V(q_1, q_2, ..., q_N) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} q_i q_j \tag{28.16}$$

donde q_i designan los desplazamientos de los modos normales individuales. La Mecanica Clásica nos permite encontrar una nueva serie de coordenadas vibracionales $Q_j(q_1, q_2, ..., q_N)$ que simplifica la Ecuación (28.16) a la forma

$$V(Q_1, Q_2, ..., Q_N) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_i^2}\right)Q_i^2 \tag{28.17}$$

Las $Q_j(q_1, q_2, ..., q_N)$ son conocidas como **coordenadas normales** de la molécula. Esta transformación tiene ventajas significativas para describir el movimiento vibracional. Debido a que no hay términos cruzados del tipo Q_iQ_j en la energía potencial, los modos vibraionales son independientes en la aproximación armónica, significando que

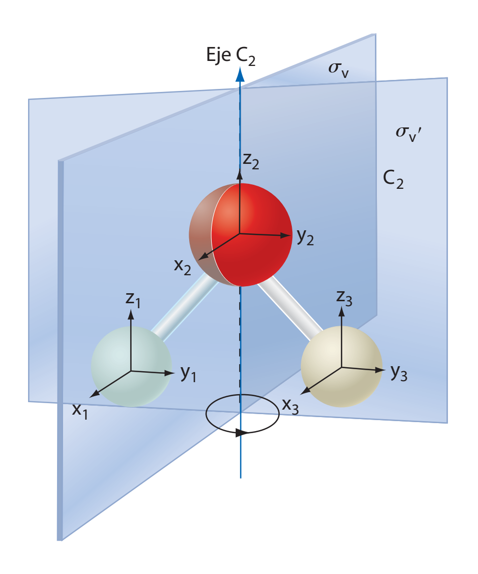


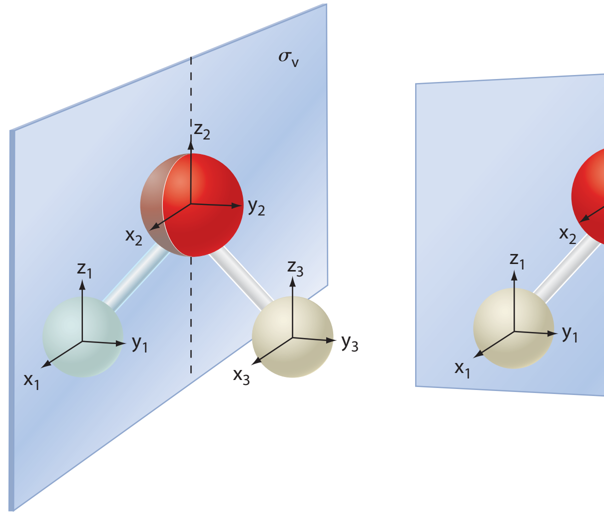
$$\psi_{vibracional}(Q_1, Q_2, ..., Q_N) = \psi_1(Q_1)\psi_2(Q_2) \ldots \psi_N(Q_N) \quad \text{y} \tag{28.18}$$

$$E_{vibracional} = \sum_{i=1}^{N}\left(n_j + \frac{1}{2}\right)h\nu_j$$

FIGURA 28.8
Se describen los modos normales de H_2O, con los vectores indicando los desplazamientos atómicos (no están a escala). De izquierda a derecha, los modos corresponden a la flexión del enlace, una tensión simétrica O–H, y una tensión asimétrica O–H. Se indican las frecuencias observadas experimentalmente.

Debido a la transformación de las coordenadas normales, cada uno de los modos normales contribuye independientemente a la energía, y los movimientos vibracionales de los diferentes modos no están acoplados, y es consistente con las propiedades de los primeros parágrafos de esta sección. Encontrar los modos normales es un ejercicio no trivial pero directo, que puede facilitarse usando métodos numéricos. En la Figura 28.8 se muestran los modos normales calculados del H_2O. Las flechas muestran los desplazamientos de cada átomo a un tiempo dado. Después de la mitad de un periodo vibracional, cada flecha tiene la misma magnitud, pero la dirección es la opuesta a la mostrada en la figura. No llevamos a cabo el cálculo de modos normales, pero enfocamos en lugar de ello, las propiedades de simetría de los modos normales.





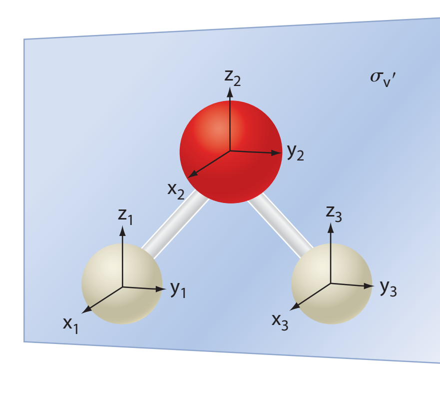


FIGURA 28.9
Transformaciones de los sistemas de coordendas sobre los átomos del agua. Cada uno se considera que es una entidad separada bajo las operaciones de simetría del grupo C_{2v}.

Al igual que los orbitales atómicos 2*p* de átomo de oxígeno pertenecen a las representaciones individuales del grupo C_{2v}, los modos normales de una molécula pertenecen a representaciones individuales. La siguiente tarea es identificar la simetría de los tres modos normales diferentes del H_2O. Para hacer eso, se establece un sistema de coordenadas para cada átomo y se forma una representación matricial que está basada en las nueve coordenadas *x*, *y* y *z* de los átomos de la molécula. La Figura 28.9 ilustra la geometría en consideración.

Consideremos la operación C_2. Visualizando el movimieto del sistema de coordenadas de los tres átomos, convénzase usted mismo de que las coordenadas individuales se transforman como sigue con esta operación:

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} -x_3 \\ -y_3 \\ z_3 \\ -x_2 \\ -y_2 \\ z_2 \\ -x_1 \\ -y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} \tag{28.19}$$

Puede también convencerse usted mismo de que la matriz 9 × 9 que describe esta transformación es

$$\hat{C}_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{28.20}$$

Nótese que esta matriz tiene una estructura simple. Consta de subunidades idénticas 3 × 3, mostradas en las cajas. Es más importante que los elementos diagonales de las subunidades están dispuestos en la diagonal de la matriz 9 × 9 sólo si el átomo no se desplaza a otra posición a través de la transformación. Debido a que los átomos de H intercambian las posiciones 1 y 3 en la operación de simetría C_2, no contribuyen al carácter del operador que es la suma de los elementos de la diagonal de la matriz. Este resultado da lugar a las siguientes pautas para calcular el carácter de cada elemento del grupo en la representación de la matriz 9 × 9:

- Si el átomo queda en la misma posición con la transformación y el signo de x, y, o z no cambian, se asocia el valor +1 a cada coordenada inalterada.
- Si el signo de x, y o z cambian, se asocia el valor −1 a cada coordenada que cambia.
- Si el sistema de coordenadas cambia con la posición de otro sistema de coordenadas, se asocia el valor cero con cada una de las tres coordenadas.
- Recordemos que sólo contribuyen al carácter los elementos diagonales. Por tanto, sólo los átomos que no se desplazan por una operación, contribuyen al carácter.

Este procedimiento se aplica a la molécula de agua. Como nada cambia con la operación E, el carácter de E es 9. Con la rotación de 180°, los dos átomos de H se intercambian, de forma que ninguna de las seis coordenadas contribuye al carácter del operador C_2. En el átomo de oxígeno, $x \to -x,\ y \to -y$ y $z \to z$. Por tanto, el carácter de C_2 es −1. Para la operación σ_v, los átomos de H se intercambian de nuevo, de forma que no contribuyen al carácter de σ_v. En el átomo de oxígeno, $x \to x,\ y \to -y$ y $z \to z$. Por tanto, el carácter de σ_v es +1. Para la operación $\hat{\sigma}'_v$, en los átomos de H, $x \to -x,\ y \to y$ y $z \to z$, de forma que los dos átomos de H contribuyen 2 al carácter $\hat{\sigma}'_v$. En los átomos de oxígeno, $x \to -x,\ y \to y$ y $z \to z$ de forma que el átomo de O contribuye con +1al carácter de $\hat{\sigma}'_v$. Por tanto, el carácter total de $\hat{\sigma}'_v$ es +3. Estas consideraciones muestran que la representación reducible formada usando los sistemas de coordenadas en los tres átomos como una base es

$$\begin{array}{cccc} \boldsymbol{E} & \boldsymbol{C_2} & \boldsymbol{\sigma_v} & \boldsymbol{\sigma'_v} \\ 9 & -1 & 1 & 3 \end{array} \tag{28.21}$$

Esta es una representación reducible porque es una representación nueve dimensional, mientras que todas las representaciones irreducibles del grupo C_{2v} son de dimensión uno. Para usar este resultado para caracterizar la simetría de los modos normales del agua es necesario descomponer esta representación reducible en las representaciones irreducibles que contiene, como sigue:

El método general de descomposición de una representación reducible en representaciones irreducibles utiliza las propiedades vectoriales de las representaciones introducidas en la Sección 28.3. Tomar el producto escalar entre la representación reducible $\Gamma_{reducible}(\hat{R}_j)$ y cada una de las representaciones irreducibles $\Gamma_i(\hat{R}_j)$ y dividir por el orden del grupo. El resultado de este procedimiento es un entero positivo n_i que es el número de veces que aparece cada representación en la representación irreducible. Este enunciado se expresa mediante la ecuación

$$n_i = \frac{1}{h}\Gamma_i\Gamma_{reducible} = \frac{1}{h}\vec{\chi}_i(\hat{R}_j)\bullet\vec{\chi}_{reducible}(\hat{R}_j) = \frac{1}{h}\sum_{j=1}^{h}\chi_i(\hat{R}_j)\,\chi_{reducible}(\hat{R}_j), \tag{28.22}$$

para $i = 1, 2, \ldots, N$

Calculamos la contribución de las representaciones irreducibles a esta representación reducible, usando las Ecuaciones (28.22):

$$n_{A_1} = \frac{1}{h}\sum_{j=1}^{h}\chi_{A_1}(\hat{R}_j)\chi_{reducible}(\hat{R}_j) = \frac{1\times 9 - 1\times 1 + 1\times 1 + 1\times 3}{4} = 3 \quad (28.23)$$

$$n_{A_2} = \frac{1}{h}\sum_{j=1}^{h}\chi_{A_2}(\hat{R}_j)\chi_{reducible}(\hat{R}_j) = \frac{1\times 9 - 1\times 1 + (-1)\times 1 + (-1)\times 3}{4} = 1$$

$$n_{B_1} = \frac{1}{h}\sum_{j=1}^{h}\chi_{B_1}(\hat{R}_j)\chi_{reducible}(\hat{R}_j) = \frac{1\times 9 - (-1)\times 1 + 1\times 1 + (-1)\times 3}{4} = 2$$

$$n_{B_2} = \frac{1}{h}\sum_{j=1}^{h}\chi_{B_2}(\hat{R}_j)\chi_{reducible}(\hat{R}_j) = \frac{1\times 9 - (-1)\times 1 + (-1)\times 1 + 1\times 3}{4} = 3$$

Este cálculo muestra que $\Gamma_{reducible} = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$. Sin embargo, no todas estas representaciones describen los modos normales vibracionales. La traslación de las moléculas según los ejes x, y y z así como su rotación en torno a los mismos ejes, deben separarse para obtener las representaciones de los modos normales vibracionales. Esto puede hacerse por sustracción de las representaciones pertenecientes a x, y y z así como a R_x, R_y y R_z. Las representaciones de estos grados de libertad se pueden determinar a partir de la tabla de caracteres C_{2v}. Eliminándola da las representaciones de los tres modos vibracionales como

$$\begin{aligned}\Gamma_{reducible} &= 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2 - (B_1 + B_2 + A_1) - (B_2 + B_1 + A_2) \\ &= 2A_1 + B_2\end{aligned} \quad (28.24)$$

Este cálculo ha mostrado que la simetría de la molécula de H_2O dicta la simetría de los modos normales. De los tres modos normales, uno pertenece a B_2 y dos pertenecen a A_1. Los cálculos de modos normales esbozados aquí dan los modos mostrados en la Figura 28.8.

¿Cómo se pueden asignar estos modos a diferentes representaciones irreducibles del grupo C_{2v}? Las flechas en cada átomo de la Figura 28.8 muestran la dirección y magnitud del desplazamiento a un tiempo dado. Debido a que todos los átomos sufren un movimiento periódico en fase en torno a sus posiciones iniciales simultáneamente, todos los vectores desplazamiento se invierten transcurrido un semiperiodo. Si el conjunto de vectores desplazamiento es una base para la representación, deben transformarse como los caracteres de una representación particular. Consideremos primeramente el modo normal de 1595 cm^{-1}. La dirección y magnitud de cada vector no se ve afectada por cada una de las operaciones E, C_2, σ_v, y σ'_v. Por tanto, este modo debe pertenecer a la representación A_1. Lo mismo ces cierto para el modo normal de 3557 cm^{-1}. En contraste, el vector desplazamiento del átomo de O se invierte con la operación C_2 del modo normal de 3756 cm^{-1}. Debido a que los átomos de H se intercambian, sus vectores desplazamiento no contribuyen al carácter de la operación C_2, que es -1. Por tanto, debe pertenecer a las representaciones B_1 o B_2. Cuál de esas es la apropiada se puede decidir examinando el efecto de la operación σ'_v sobre los vectores de desplazamiento individuales. Debido a que los vectores están situados en el plano especular, no se alteran en la reflexión, correspondiendo al carácter +1. Por tanto, el modo normal de 3756 cm^{-1} pertenece a la representación B_2.

La molécula de agua es suficientemente pequeña para que el procedimiento descrito se pueda llevar a cabo sin un gran esfuerzo. Para moléculas grandes, el esfuerzo es significativamente mayor, pero los modos normales y las representaciones irreducibles a las que ellos pertencen se pueden calcular usando software quimicocuántico disponible. Muchos de estos programas permiten visualizar animación de la vibración, lo cual es útil para asignar el movimiento dominante a una tensión o flexión. Se exploran las animaciones de los modos normales de varias moléculas en los problemas basados en la Web del Capítulo 19.

28.8 Reglas de selección y actividad infrarroja frente a actividad Raman

A continuación mostramos que se pueden deducir usando la teoría de grupos las reglas de selección para la espectroscopía de absorción infrarroja, $\Delta n = +1$. Más importante, mostramos que para las transiciones permitidas, $\Gamma_{reducible}$ como lo hemos calculado anteriormente, debe contener la representación A_1. Como se discute en la Sección 19.3, para la mayoría de moléculas, sólo el estado vibracional $n = 0$ está poblado en una extensión significativa a 300 K. La molécula se puede excitar a un estado con $n_j > 0$ a través de la absorción de energía infrarroja, si el elemento matriz de dipolo satisface la condición dada por

$$\mu_{Q_j}^{m \leftarrow 0} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_j}\right) \int \psi_m^*(Q_j)\, Q_j\ \psi_0(Q_j)\, dQ_j \neq 0, \text{ donde } j = \text{uno de } 1, 2, ..., 3N-6 \quad (28.25)$$

Hemos modificado la Ecuación (19.6), que es aplicable a la molécula diatómica, al caso más general de una molécula poliatómica y expresa la variable de posición en términos de la coordenada normal. Para simplificar las matemáticas, el campo eléctrico se orienta según la coordenada normal. A partir del Capítulo 18, ψ_0, ψ_1 y ψ_2 vienen dados por

$$\psi_0(Q_j) = \left(\frac{\alpha_j}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{1}{2}\alpha_j Q_j^2} \quad (28.26)$$

$$\psi_1(Q_j) = \left(\frac{4\alpha_j^3}{\pi}\right)^{1/4} Q_j\, e^{-\frac{1}{2}\alpha_j Q_j^2}$$

$$\psi_2(Q_j) = \left(\frac{\alpha_j}{4\pi}\right)^{1/4} \left(2\alpha_j Q_j^2 - 1\right) e^{-\frac{1}{2}\alpha_j Q_j^2}$$

y el operador momento dipolar está dado por

$$\hat{\mu}(Q_j) = \mu_e + \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_j}\right) Q_j + ...\right]$$

donde μ_e es el momento dipolar estático. En la aproximación armónica se desprecian los términos más elevados.

¿Para qué estados finales ψ_f se satisface la Ecuación (28.25) para el momento dipolar de transición? La Sección 28.6 demostró que para que la integral no sea cero, el integrando $\psi_m^*(Q_j)\ \mu(Q_j)\, \psi_0(Q_j)$ debe pertenecer a la representación A_1. La tabla de caracteres C_{2v} muestra que Q_j^2 es una base para esta representación, de forma que el integrando debe ser sólo función de Q_j^2. Sabemos que ψ_0 es una función para de Q_j, $\psi_0(Q_j) = \psi_0(-Q_j)$, y que μ es una función impar de Q_j, $\mu(Q_j) = -\mu(-Q_j)$. ¿Bajo qué condición será el integrando una función par de Q_j? Será una función par sólo si ψ_m^* es una función impar de Q_j, $\psi_m^*(Q_j) = f(Q_j)$. Debido a esta restricción, $n = 0 \rightarrow n = 1$ es una transición permitida, pero $n = 0 \rightarrow n = 2$ no está permitida en la aproximación de dipolo. Esta es la misma conclusión que se obtuvo en la Sección 19.4, usando una línea de razonamiento diferente.

La discusión precedente enfoca las reglas de selección, pero no enfoca los requerimientos de simetría de los modos normales que satisfacen la Ecuación (28.25). Debido a que $\mu(Q_j) = f(Q_j)$ se transforma como x, y, o z, $\psi_m(Q_j)$ debe también transformarse como x, y o z, para que $\psi_m^*(Q_j)\ \mu(Q_j)\, \psi_0(Q_j)$ se transforme como x^2, y^2 o z^2. Esto proporciona el requerimiento de que un modo normal es activo en infrarrojo; debe tener como una base x, y, o z. Para el H_2O, esto significa que los modos normales deben pertenecer a A_1, B_1 o B_2. Debido a que, como se ha mostrado en la Ecuación (28.24), los tres modos normales pertenecen a A_1 y B_2, concluImos que todos Son activos en infrarrojo. Como se discute en textos más avanzados, los modos normales de una molécula son activos en Raman si las bases de la representación a la que pertenecen los modos normales son las funciones x^2, y^2, z^2, xy, yz o xz. Mirando la tabla de caracteres C_{2v}, podemos ver que los tres modos normales del agua son activos en Raman. Generalmente no es el caso de que todos los modos normales de una molécula sean activos en infrarrojo y en Raman.

Basado en esta discusión, recordemos el espectro de absorción infrarroja del CH_4 mostrado en la Figura 19.9. Pese a que el CH_4 tiene $3n - 6 = 9$ modos normales, sólo se observan dos picos. El metano pertenece al grupo puntual T_d y un análisis equivalente al de la Ecuación (28.24) muestra que

$$\Gamma_{reducible} = A_1 + E + 2T_2 \tag{28.27}$$

Las dimensiones de las representaciones son una para A_1, dos para E y tres para T_2. Por tanto, los nueve modos normales están contabilizados. Un examen de la tabla de caracteres del grupo T_d muestra que sólo las representaciones T_2 tienen x, y o z como una base. Por tanto, sólo seis de los nueve modos normales del metano, son activos en infrarrojo. ¿Por qué sólo se observan dos picos en el espectro? Utilizamos la siguiente regla de la teoría de grupos:

> Todos los modos normales que pertenecen a una representación particular tienen la misma frecuencia.

Por tanto, cada una de las representaciones T_2 tiene tres frecuencias de vibración degeneradas. Por esta razón, sólo se observan dos frecuencias vibracionales en el espectro de absorción infrarrojo del CH_4, mostradas en la Figura 19.9. Sin embargo, cada frecuencia corresponde a tres modos normales distintos, pero degenerados.

SUPLEMENTO

28.9 Utilización del método del operador de proyección para generar OM que son bases de representaciones irreducibles

En la Sección 28.6, los OM adaptados a la simetría del H_2O se generaron de forma ad hoc, a partir de los OA que pertenecen a diferentes representaciones irreducibles del grupo C_{2v}. Vamos a discutir un poderoso método, denominado **método del operador de proyección**, que permite llegar al mismo final para moléculas arbitrarias. El método lo aplicaremos al eteno, que pertenece al grupo puntual D_{2h}.

Los elementos de simetría del eteno y la tabla de caracteres D_{2h} se muestran en la Tabla 28.5 y en la Figura 28.10. Además del elemento identidad, el grupo contiene tres ejes C_2 y tres planos especulares que pertenecen a clases separadas, así como un centro de inversión. Las representaciones irreducibles de los grupos con un centro de inversión incorporan el subíndice g o u denotando que son simétricas (+1) o antisimétricas (−1) con respecto al centro de inversión.

TABLA 28.5
La tabla de caracteres para el grupo puntual D_{2h}

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	R_y	xz
B_{3g}	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
B_{1u}	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	y	
B_{3u}	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	x	

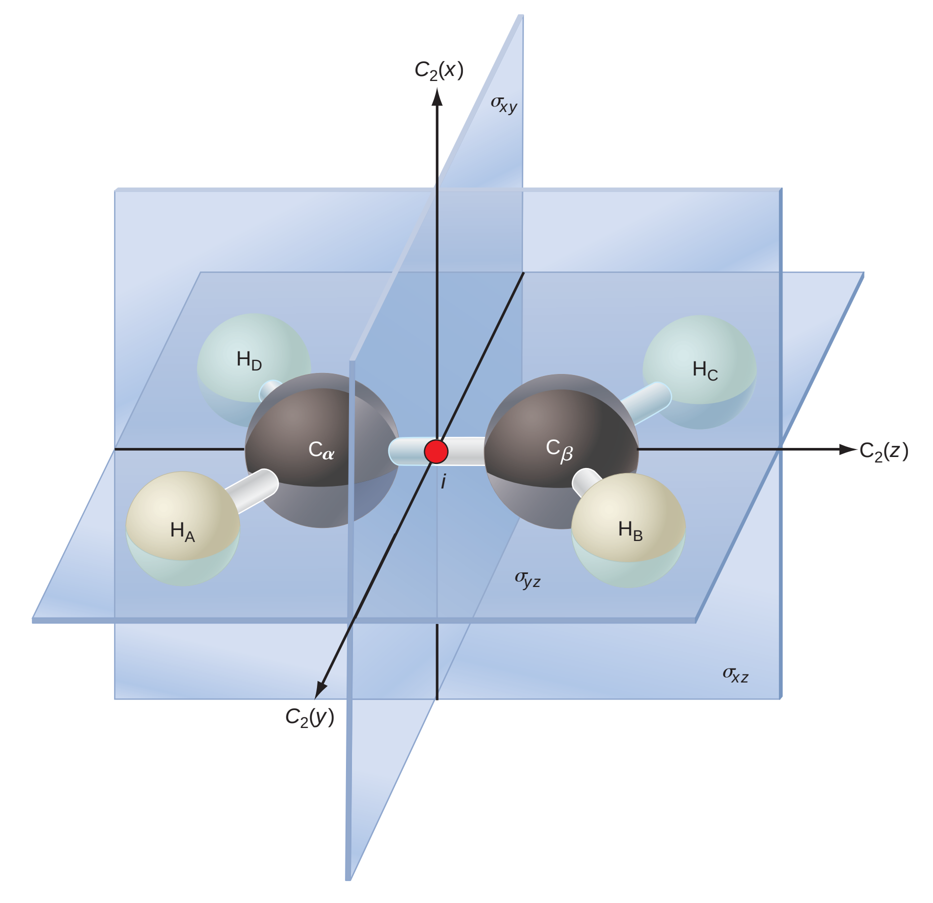


FIGURA 28.10
Se muestran los elementos de simetría del grupo D_{2h} usando el eteno como ejemplo. El símbolo en la intersección de los ejes C_2 indica el centro de inversión. La molécula se sitúa en el plano *y-z*.

A continuación consideramos cómo resultan afectados los átomos de H individuales por las operaciones de simetría del grupo. Podemos comprobar que el resultado de aplicar la operación de simetría a la molécula desplaza el átomo H_A como se indica aquí:

$$\begin{array}{cccc} \hat{E} & \hat{C}_2(z) & \hat{C}_2(y) & \hat{C}_2(x) \\ H_A \rightarrow H_A & H_A \rightarrow H_D & H_A \rightarrow H_B & H_A \rightarrow H_C \\ \hat{i} & \hat{\sigma}(xy) & \hat{\sigma}(xz) & \hat{\sigma}(yz) \\ H_A \rightarrow H_C & H_A \rightarrow H_B & H_A \rightarrow H_D & H_A \rightarrow H_A \end{array} \tag{28.28}$$

A continuación consideremos el átomo C_α y sigamos el mismo procedimiento usado anteriormente para los OA $2s$, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$. Puede comprobar que son correctos los resultados mostrados en la Tabla 28.6. Estos resultados se usan para generar los OM adaptados a la simetría del eteno, usando el método descrito aquí:

El siguiente procedimiento, basado en el método del operador de proyección, se puede usar para generar los OM adaptados a la simetría a partir de OA que forman una base para una representación dada. La receta consiste en los siguientes pasos:

- Elegimos un OA de un átomo y determinamos en qué OA se transforma por cada operador de simetría del grupo.
- Multiplicamos el OA de las especies transformadas por la tabla de caracteres del operador en la representación de interés para cada operador de simetría.
- La combinación lineal resultante de estos OA forma un OM que es una base para esta representación.

TABLA 28.6

Efecto de las operaciones de simetría de los orbitales del átomo de carbono

	$\hat{E}$	$\hat{C}_2(z)$	$\hat{C}_2(y)$	$\hat{C}_2(x)$	$\hat{i}$	$\hat{\sigma}(xy)$	$\hat{\sigma}(xz)$	$\hat{\sigma}(yz)$
$2s$	$C_\alpha \to C_\alpha$	$C_\alpha \to C_\alpha$	$C_\alpha \to C_\beta$	$C_\alpha \to C_\beta$	$C_\alpha \to C_\beta$	$C_\alpha \to C_\beta$	$C_\alpha \to C_\alpha$	$C_\alpha \to C_\alpha$
$2p_x$	$C_\alpha \to C_\alpha$	$C_\alpha \to -C_\alpha$	$C_\alpha \to -C_\beta$	$C_\alpha \to C_\beta$	$C_\alpha \to -C_\beta$	$C_\alpha \to C_\beta$	$C_\alpha \to C_\alpha$	$C_\alpha \to -C_\alpha$
$2p_y$	$C_\alpha \to C_\alpha$	$C_\alpha \to -C_\alpha$	$C_\alpha \to C_\beta$	$C_\alpha \to -C_\beta$	$C_\alpha \to -C_\beta$	$C_\alpha \to C_\beta$	$C_\alpha \to -C_\alpha$	$C_\alpha \to C_\alpha$
$2p_z$	$C_\alpha \to C_\alpha$	$C_\alpha \to C_\alpha$	$C_\alpha \to -C_\beta$	$C_\alpha \to -C_\beta$	$C_\alpha \to -C_\beta$	$C_\alpha \to -C_\beta$	$C_\alpha \to C_\alpha$	$C_\alpha \to C_\alpha$

El uso del método del operador de proyección se ilustra en los dos siguientes problemas ejemplo.

PROBLEMA EJEMPLO 28.7

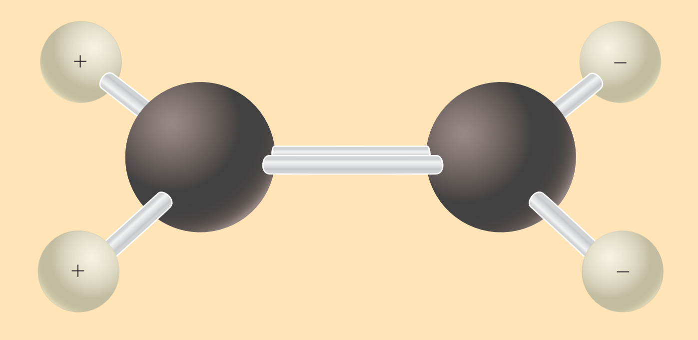
Formar una combinación lineal de los orbitales atómicos de H del eteno que sea una base para la representación B_{1u}. Demuestre que no hay una combinación lineal de orbitales atómicos de H del eteno que sea una base en la representación B_{3u}.

Solución

Tomamos ϕ_{H_A} como orbital inicial y multiplicamos el OA en el que ϕ_{H_A} se transforma, por el carácter de la representación B_{1u} de cada operador y sumamos esos términos. El resultado es

$$\begin{aligned}\psi^H_{B_{1u}} &= 1\times\phi_{H_A} + 1\times\phi_{H_D} - 1\times\phi_{H_B} - 1\times\phi_{H_C} - 1\times\phi_{H_C} - 1\times\phi_{H_B} + 1\times\phi_{H_D} + 1\times\phi_{H_A} \\ &= \phi_{H_A} + \phi_{H_D} - \phi_{H_B} - \phi_{H_C} - \phi_{H_C} - \phi_{H_B} + \phi_{H_D} + \phi_{H_A} \\ &= 2(\phi_{H_A} - \phi_{H_B} - \phi_{H_C} + \phi_{H_D})\end{aligned}$$

Esta función de onda molecular todavía no se ha normalizado. Gráficamente, esta combinación tiene esta apariencia:



Siguiendo el mismo procedimiento para generar la combinación lineal de la representación B_{3u}:

$$\begin{aligned}\psi^H_{B_{3u}} &= \phi_{H_A} - \phi_{H_D} - \phi_{H_B} + \phi_{H_C} - \phi_{H_C} + \phi_{H_B} + \phi_{H_D} - \phi_{H_A} \\ &= 0\end{aligned}$$

Este resultado muestra que no hay combinación lineal de los OA de H que sea una base de B_{3u}.

PROBLEMA EJEMPLO 28.8

Use el mismo procedimiento que en el Problema Ejemplo 28.7 para formar una combinación lineal de los orbitales atómicos de C del eteno que es una base de la representación B_{1u}.

Solución

Siguiendo el mismo procedimiento esbozado en el Problema Ejemplo 28.7 y aplicándolo a cada OA de valencia del carbono:

$$2s: 1\times\phi_{C_\alpha} + 1\times\phi_{C_\alpha} - 1\times\phi_{C_\beta} - 1\times\phi_{C_\beta} - 1\times\phi_{C_\beta} - 1\times\phi_{C_\beta} + 1\times\phi_{C_\alpha} + 1\times\phi_{C_\alpha}$$
$$= 4\phi_{C_\alpha} - 4\phi_{C_\beta}$$
$$2p_x: 1\times\phi_{C_\alpha} - 1\times\phi_{C_\alpha} + 1\times\phi_{C_\beta} - 1\times\phi_{C_\beta} + 1\times\phi_{C_\beta} - 1\times\phi_{C_\beta} + 1\times\phi_{C_\alpha} - 1\times\phi_{C_\alpha} = 0$$
$$2p_y: 1\times\phi_{C_\alpha} - 1\times\phi_{C_\alpha} - 1\times\phi_{C_\beta} + 1\times\phi_{C_\beta} + 1\times\phi_{C_\beta} - 1\times\phi_{C_\beta} - 1\times\phi_{C_\alpha} + 1\times\phi_{C_\alpha} = 0$$
$$2p_z: 1\times\phi_{C_\alpha} + 1\times\phi_{C_\alpha} + 1\times\phi_{C_\beta} + 1\times\phi_{C_\beta} + 1\times\phi_{C_\beta} + 1\times\phi_{C_\beta} + 1\times\phi_{C_\alpha} + 1\times\phi_{C_\alpha}$$
$$= 4\phi_{C_\alpha} + 4\phi_{C_\beta}$$

Este resultado muestra que una combinación lineal apropiada de OA del carbono para construir OM adaptados a la simetría, son una base de la representación B_{1u} es

$$\psi^C_{B_{1u}} = c_1(\phi_{C_{2s\alpha}} - \phi_{C_{2s\beta}}) + c_2(\phi_{C_{2pz\alpha}} + \phi_{C_{2pz\beta}})$$

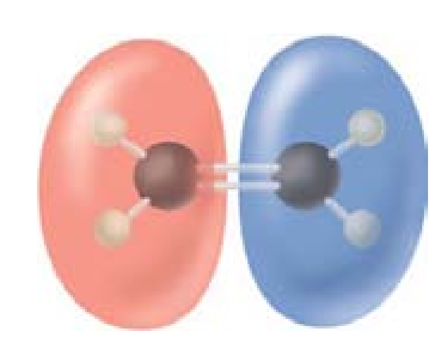


FIGURA 28.11
El OM del etano que es una base de la representación B_{1u}.

Combinando los resultados de los dos problemas ejemplo, obtuvimos los OM adaptados a la simetría que incluyen OA de todos los átomos y es también una representación de la representación B_{1u} es

$$\psi_{B1u} = c_1(\phi_{C_{2s\alpha}} - \phi_{C_{2s\beta}}) + c_2(\phi_{C_{2pz\alpha}} + \phi_{C_{2pz\beta}}) + c_3(\phi_{H_A} - \phi_{H_B} - \phi_{H_C} + \phi_{H_D})$$

En la Figura 28.11 mostramos una imagen de este orbital molecular.

Los valores de los coeficientes de los OA en el OM no se pueden obtener a partir de consideraciones de simetría, pero podemos determinar que coeficientes son cero, de igual magnitud y signo igual u opuesto. Para el caso de interés, se deben determinar de c_1 a c_3 en un cálculo variacional en el que se minimiza la energía total de la molécula. Nótese que sin tomar en consideración la simetría, se requerirían 12 coeficientes para especificar la función de onda (un OA en cada H y cuatro OA en cada C). Vemos que la formación de los OM adaptados a la simetría reduce el número de coeficientes requeridos en el cálculo de 12 hasta 3. Este ejemplo muestra la simplifcación de la función de onda molecular que se obtiene formando los OM adaptados a la simetría.

Vocabulario

carácter
centro de inversión
clase
coordenada normal
dimensión de una representación
eje de reflexión-rotación
eje de rotación
elementos de simetría
forma una base
frecuencia de modos normales
funciones de base
grupo
grupo puntual
método del operador proyección
modo normal
OM adaptados de simetría
operación asociativa
operaciones de simetría
operador identidad
operador inverso
orden de un grupo
particular
pertenece a una representación
plano especular
representación
representación irreducible
representación irreducible bidimensional
representación irreducible tridimensional
representación reducible
representaciones totalmente simétricas
tabla de caracteres

Cuestiones sobre conceptos

C28.1 ¿Cuál es la diferencia entre un elemento de simetría y una operación de simetría?

C28.2 ¿Por qué todas las representaciones unidimensionales son irreducibles?

C28.3 ¿Por qué el grupo C_{3v} tiene una representación bidimensional irreducible? Responder esta cuestión haciendo referencia a la forma de las matrices que representan las operaciones del grupo.

C28.4 Algunas operaciones de simetría pueden llevarse a cabo físicamente, usando un modelo de bolas y alambres de una molécula y otros solamente se pueden imaginar. Dar dos ejemplos de cada categoría.

C28.5 ¿Cuál de los tres modos normales del H_2O de la Figura 28.8 está mejor descrito como un modo de flexión? ¿Permanece inalterado el ángulo de enlace en cualquiera de los modos? ¿Cuál requiere menos energía, la flexión del enlace o la tensión del enlace?

C28.6 ¿Por qué la lista de los elementos del grupo D_{6h} de la Tabla 28.2 no contiene los elementos S_6^2, S_6^3 y S_6^4?

C28.7 ¿Por qué la lista de los elementos del grupo D_{6h} de la Tabla 28.2 no contiene los elementos C_6^2, C_6^3 y C_6^4?

C28.8 ¿Cómo son los cálculos mecanocuánticos en el modelo CLOA-OM simplificado, mediante la construcción de los OM adaptados a la simetría?

C28.9 Explique por qué sólo se observan dos picos en el espectro infrarrojo del metano, pese a que seis de los nueve modos normales son activos en el infrarrojo.

C28.10 Explique por qué la integral de solapamiento entre dos combinaciones de OA es no nula sólo si las combinaciones pertenecen a la misma representación.

Problemas

P28.1 El CH_4 pertenece al grupo puntual T_d con los siguientes elementos de simetría: E, $4C_3$, $4C_3^2$, $3C_2$, $3S_4$, $3S_4^3$ y 6σ. Confeccione un dibujo similar a la Figura 28.1 mostrando estos elementos.

P28.2 El XeF_4 pertenece al grupo puntual D_{4h} con los siguientes elementos de simetría: $E, C_4, C_4^2, C_2, C_2', C_2'', i, S_4, S_4^2, \sigma, 2\sigma'$ y $2\sigma''$. Confeccione un dibujo similar al de la Figura 28.1 mostrando estos elementos.

P28.3 Use el diagrama lógico de la Figura 28.2 para determinar el grupo puntual del aleno. Indique el proceso de toma de decisión como se hace en el texto para NH_3.

P28.4 Use el diagrama lógico de la Figura 28.2 para determinar el grupo puntual del PCl_5. Indique el proceso de toma de decisión como se hace en el texto para NH_3.

P28.5 Use el diagrama lógico de la Figura 28.2 para determinar el grupo puntual del CH_3Cl. Indique el proceso de toma de decisión como se hace en el texto para NH_3.

P28.6 Use el diagrama lógico de la Figura 28.2 para determinar el grupo puntual de la molécula plana *trans*–HBrC=CBrH. Indique el proceso de toma de decisión como se hizo en el texto para NH_3.

P28.7 Use el diagrama lógico de la Figura 28.2 para determinar el grupo puntual de la molécula plana *cis*–HBrC=CClH. Indique el proceso de toma de decisión como se hizo en el texto para NH_3.

P28.8 Use el método ilustrado en el Problema Ejemplo 28.1 para generar una matriz 3 × 3 para el siguiente:

a. operador $\hat{C}_6$ b. operador $\hat{S}_4$ c. operador $\hat{i}$

P28.9 Use las matrices 3 × 3 para el grupo C_{2v} en la Ecuación (28.2) para comprobar la tabla de multiplicación de grupo para las siguientes operaciones sucesivas:

a. $\hat{\sigma}_v\hat{\sigma}_v'$ b. $\hat{\sigma}_v\hat{C}_2$ c. $\hat{C}_2\hat{C}_2$

P28.10 Use las matrices 3 × 3 del grupo C_{2v} en la Ecuación (28.2) para comprobar la propiedad asociativa para las siguientes operaciones sucesivas:

a. $\hat{\sigma}_v(\hat{\sigma}_v'\hat{C}_2) = (\hat{\sigma}_v\hat{\sigma}_v')\hat{C}_2$

b. $(\hat{\sigma}_v\hat{E})\hat{C}_2 = \hat{\sigma}_v(\hat{E}\hat{C}_2)$

P28.11 El grupo D_3 tiene las siguientes clases: E, $2C_3$ y $3C_2$. ¿Cuántas representaciones irreducibles tiene este grupo y cuál es la dimensionalidad de cada una de ellas?

P28.12 El grupo C_{4v} tiene las siguientes clases: E, $2C_4$, C_2, $2\sigma_v$ y $2\sigma_d$. ¿Cuántas representaciones irreducibles tiene este grupo y cuál es la dimensionalidad de cada una de ellas?

P28.13 Use las matrices 2 × 2 de la Ecuación (28.10) para deducir la tabla de multiplicación del grupo C_{3v}.

P28.14 Demuestre que z es una base para la representación A_1 y que R_z es una base para la representación A_2 del grupo C_{3v}.

P28.15 Descomponga la siguiente representación reducible en representaciones irreducibles del grupo C_{2v} :

E	C_2	σ_v	σ_v'
4	0	0	0

P28.16 Descomponga la siguiente representación reducible en representaciones irreducibles del grupo C_{3v}:

E	$2\,C_3$	$3\,\sigma_v$
5	2	21

P28.17 El metano pertenece al grupo T_d, que tiene la siguiente tabla de caracteres. La representación reducible para los modos vibracionales es $\Gamma_{reducible} = A_1 + E + T_2$.

	E	$8\,C_3$	$3\,C_2$	$6\,S_4$	$6\,\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1		
E	2	−1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	−1	1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	−1	−1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

a. Demuestre que las representaciones A_{2} y T_1 son ortogonales entre sí y con las otras representaciones de la tabla.

b. ¿Cuál es la simetría de cada modo vibracional que da lugar a actividad Raman? ¿Cualquier modo activo en Raman es degenerado en energía?

P28.18 Para determinar la simetría de los modos normales del metano, se lleva a cabo un análisis de la transformación de los sistemas de coordenadas insividuales de los cinco átomos, como se muestra en la Figura 28.9 para el H_2O. Después de quitar las representaciones de rotación y traslación, se obtiene la siguiente representación reducible, $\chi_{reducible}$, para los modos vibracionales :

E	$8\,C_3$	$3\,C_2$	$6\,S_4$	$6\,\sigma_d$
9	0	1	−1	3

Usando la tabla de caracteres del grupo T_d del Problema P28.17, verificar que $\Gamma_{reducible} = A_1 + E + 2T_2$.

P28.19 El NH_3 pertenece al grupo C_{3v}. La tabla de caracteres de este grupo se muestra aquí. La representación reducible para los modos vibracionales es $\Gamma_{reducible} = 2A_1 + 2E$.

	E	$2\,C_3$	$3\,\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	−1	R_z	
E	2	−1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy),(xz, yz)$

a. ¿Cuántos modos de vibración tiene el NH_3?

b. ¿Cuántos de esos modos son activos en infrarrojo y a qué representación pertenecen?

c. ¿Cualquier modo activo en infrarrojo está degenerado en energía?

d. ¿Cuantos de estos modos son activos en Raman y a qué representación pertenecen?

e. ¿Cualquier modo activo en Raman está degenerado en energía?

f. ¿Cuantos modos con activos en ambos infrarrojo y Raman?

P28.20 El benceno, C_6H_6, pertenece al grupo D_{6h}. En el Apéndice C se muestra la tabla de caracteres de este grupo. La representación reducible de los modos vibracionales es

$$\Gamma_{reducible} = 2A_{1g} + A_{2g} + A_{2u} + 2B_{1u} + 2B_{2g} + 2B_{2u} + E_{1g} + 3E_{1u} + 4E_{2g} + 2E_{2u}$$

a. ¿Cuántos modos vibracionales tiene el benceno?

b. ¿Cuántos de estos modos son activos en el infrarrojo y a qué representación pertenecen?

c. ¿Qué modos activos en infrarrojo son degenerados en energía y cual es la degeneración de cada uno de ellos?

d. ¿Cuántos de estos modos son activos en Raman y a qué representación pertenecen?

e. ¿Qué modos activos en Raman son son degenerados en energía y cuál es la degeneración de cada uno de ellos?

f. ¿Qué modos activos en infrarrojo son también activos en Raman?

CAPÍTULO 29

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

Pese a que el momento magnético nuclear sólo interactúa débilmente con un campo magnético externo, esta interacción proporciona una sonda muy sensible a la distribución electrónica local de una molécula. El espectro de resonancia magnética nuclear (RMN) puede distinguir entre núcleos no equivalentes como ^1H en diferentes sitios de la molécula. Los espines individuales como los núcleos ^1H cercanos se pueden acoplar generando un desdoblamiento multiplete de los picos RMN. Este desdoblamiento se puede usar para determinar la estructura de moléculas orgánicas pequeñas. El RMN también se puede utilizar como técnica no destructiva de imagen, ampliamente usada en medicina y en el estudio de materiales. Las técnicas de RMN de pulso y de transformada de Fourier 2D proporcionan una poderosa combinación para determinar la estructura de moléculas grandes de interés biológico. ■

29.1 Momento angular nuclear intrínseco y momento magnético

Recordemos que el electrón tiene un momento magnético intrínseco. Algunos núcleos, pero no todos, tienen un momento magnético intrínseco. Como el momento magnético nuclear del protón es aproximadamente 2000 veces más débil que el momento magnético del electrón, tiene un efecto insignificante sobre los niveles de energía del electrón en el átomo de hidrógeno. El momento magnético nuclear no genera efectos químicos, de forma que la reactividad de una molécula que contiene ^{12}C, con espín nuclear cero, no es diferente de la reactividad de una molécula que contiene ^{13}C, con espín nuclear $1/2$. Sin embargo, el momento magnético nuclear da lugar a una importante espectroscopía. Como mostraremos más tarde, un núcleo con un espín nuclear no nulo es una sonda extremadamente sensible a la distribución local de electrones en una molécula. Debido a esta sensibilidad, se dice que la espectroscopía de resonancia magnética nuclear es la técnica espectroscópica más importante que usan los químicos hoy dia. La espectroscopía RMN se puede usar para determinar la estructura de biomoléculas complejas, construir el mapa de la distribución electrónica de las moléculas, para estudiar la cinética de las transformaciones químicas y para obtener imágenes no destructivas de los órganos internos del cuerpo humano. ¿Cuál es la base de esta espectroscopía?

Mientras que los electrones sólo tienen el número cuántico de espín $1/2$, los espines nucleares pueden tomar valores enteros múltiplos de $1/2$. Por ejemplo, ^{12}C y ^{16}O tienen espín 0, ^1H y ^{19}F tienen espín $1/2$ y ^2H y ^{14}N tienen espín 1. El momento magnético nuclear $\boldsymbol{\mu}$ y el momento angular nuclear $\mathbf{I}$ son proporcionales entre sí, de acuerdo con

$$\boldsymbol{\mu} = g_N \frac{e}{2m_{protón}} \mathbf{I} = g_N \beta_N \frac{\mathbf{I}}{\hbar} = \gamma \frac{\mathbf{I}}{\hbar} \qquad (29.1)$$

TABLA 29.1
Parámetros de los núcleos de espín activo

Núcleo	Abundancia isotópica (%)	Espín	Factor nuclear g_N	Razón giromagnética ($10^{-7}\,\gamma$ rad T^{-1} s^{-1})
^1H	99.985	1/2	5.5854	26.75
^{13}C	1.108	1/2	1.4042	6.73
^{31}P	100	1/2	2.2610	10.84
^2H	0.015	1	0.8574	4.11
^{14}N	99.63	1	0.4036	1.93

El símbolo e establece la unidad de carga nuclear, 1.60×10^{-19} C y $m_{protón}$ es la masa del protón. En el sistema de unidades SI, $\boldsymbol{\mu}$ tiene unidadesde amperio $(\text{metro})^2 = \text{julio}\,(\text{tesla})^{-1}$ e $\mathbf{I}$ tiene las unidades de julio segundo. En estas ecuaciones, $\beta_N = e\hbar/2m_{protón}$, que tiene el valor 5.051×10^{-27} J T^{-1}, se denomina **magnetón nuclear** y $\gamma = g_N \beta_N$ se denomina **razón giromagnética**. Como en el momento angular orbital (*véase* el Capítulo 18), la componente z del momento angular nuclear intrínseco puede tomar los valores $m_z\hbar$ con $-I \le m_z \le I$, donde $|\mathbf{I}| = \hbar\sqrt{I(I+1)}$. Como $m_{protón}$ es mayor que m_e en un factor cerca de 2000, el momento magnético nuclear es mucho más pequeño que el momento magnético del electrón para el mismo I. El **factor nuclear** g_N, que es un número adimensional, es característico de un núcleo particular. En la Tabla 29.1 se muestran los valores de estas magnitudes para los núcleos más usuales en espectroscopía RMN. Debido a que los núcleos abundantemente presentes de ^{12}C y ^{16}O no tienen momento magnético nuclear, no tienen incidencia en un experimento RMN. En el resto de este capítulo, fijamos la atención en ^1H. Sin embargo, este formalismo se puede aplicar de forma directa a otros núcleos con espín activo.

Como hemos aprendido cuando estudiamos el espín del electrón, los operadores mecanocuánticos para el momento angular orbital y el de espín cumplen las mismas relaciones de conmutación. Las mismas relaciones también se aplican al espín nuclear. Por tanto, podemos concluir inmediatamente que solamente podemos conocer simultáneamente la magnitud del momento angular nuclear y una de sus componentes. Las otras dos componentes permanecen desconocidas. Como ocurre con el espín del electrón, el momento angular nuclear está cuantizado en unidades de $\hbar/2$. Para el ^1H, que tiene el número cuántico de espín $1/2$, el operador $\hat{I}^2$ tiene dos funciones propias que usualmente se llaman α y β. Corresponden respectivamente a $I_z = +(1/2)\hbar$ y $I_z = -(1/2)\hbar$. Las funciones α y β satisfacen

$$\hat{I}^2\alpha = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2\alpha \qquad \hat{I}_z\alpha = +\frac{1}{2}\hbar\alpha \tag{29.2}$$
$$\hat{I}^2\beta = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2\beta \qquad \hat{I}_z\beta = -\frac{1}{2}\hbar\beta$$

Nótese que por convenio se usa la misma nomenclatura para las funciones propias del espín electrónico que para el espín nuclear. Pese a que esto puede provocar confusión, destaca el hecho de que los dos conjuntos de funciones propias tienen la misma relación que los operadores momento angular de espín nuclear y electrónico.

29.2 Energía de los núcleos de espín nuclear no nulo en un campo magnético

Clásicamente, un momento magnético o un dipolo puede tener cualquier orientación en un campo magnético y su energía en una orientación particular, relativa al campo (que elegimos que sea la dirección z), viene dada por

$$E = -\boldsymbol{\mu}\bullet\mathbf{B_0} = -\gamma B_0 m_z \hbar \tag{29.3}$$

Sin embargo, sabemos que I_z para un átomo de espín nuclear $1/2$, como el ^1H, sólo puede tener dos valores. Adicionalmente, el momento magnético de un único espín no puede estar orientado paralelo al eje de cuantización porque las componentes del operador momento angular no conmutan (*véase* la Sección 29.7). Por tanto, los únicos valores de energía permitidos para el espín son $1/2$

$$E = -\left(\pm\frac{1}{2}\right)g_N \beta_N B_0 = -\left(\pm\frac{1}{2}\right)\gamma B_0 \tag{29.4}$$

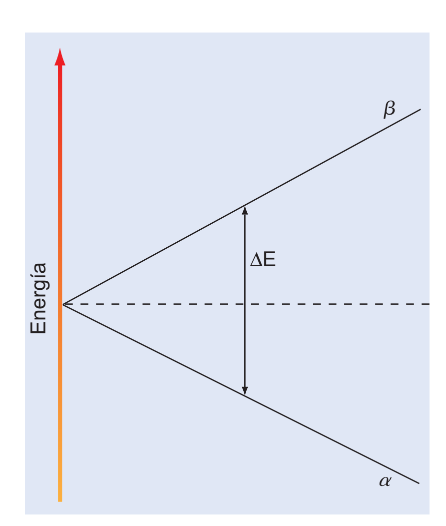


FIGURA 29.1
Energía de un espín nuclear de número cuántico $1/2$ en función del campo magnético.

Pese a que sólo son posibles dos niveles de energía discretos, la energía de estos niveles es una función continua del campo magnético, como se muestra en la Figura 29.1.

La Ecuación (29.4) muestra que las dos orientaciones del momento magnético tienen diferente energía potencial. Adicionalmente, un momento magnético que no es paralelo al campo magnético experimenta una fuerza. Para un momento magnético clásico, el torque está dado por

$$\mathbf{\Gamma} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B_0} \tag{29.5}$$

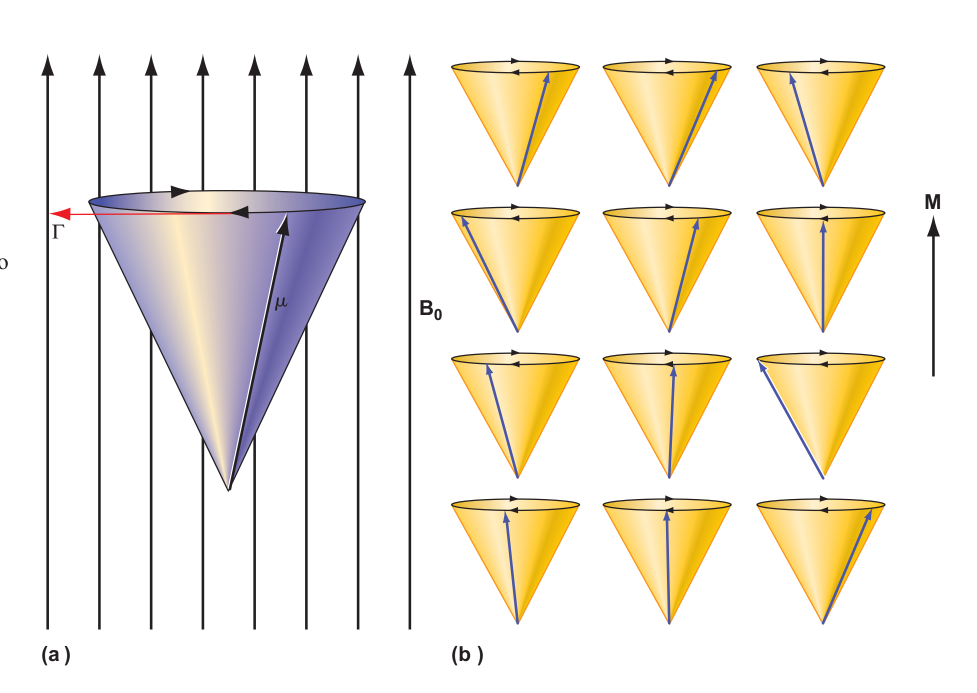
El torque es perpendicular al plano que contiene $\mathbf{B_0}$ y $\boldsymbol{\mu}$ y, por tanto, da lugar a un movimiento de $\boldsymbol{\mu}$ sobre la superficie de un cono en torno a la dirección del campo magnético. Este movimiento se llama **precesión** y es análogo al movimiento de un trompo girando en un campo gravitacional. En la Figura 29.2 se muestra la precesión de los espines individuales. En espectroscopía RMN, se trata con un volumen finito que contiene muchos espines individuales. Por tanto, es útil definir el **momento magnético macroscópico** $\mathbf{M}$, que es el vector suma de los momentos magnéticos individuales, $\mathrm{M} = \sum_i \boldsymbol{\mu}_i$. Mientras que la mecánica clásica no es apropiada para describir los momentos magnéticos nucleares individuales, es útil para describir el comportamiento de $\mathbf{M}$. En la Figura 29.2, todos los conos amarillos individuales $\boldsymbol{\mu}_i$ tienen el mismo signo para la componente *z*, pero sus componentes trasversales están orientadas al azar en el plano *x-y*. Por tanto, en una muestra macroscópica conteniendo del orden del número de Avogrado de espines nucleares, la componente trasversal de $\mathbf{M}$ es cero. Concluimos que $\mathbf{M}$ está ligada al eje *z*, que corresponde a la dirección del campo.

La frecuencia con la que un momento magnético individual precesa en torno a la dirección del campo magnético viene dada por

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\gamma B_0 \quad \text{o} \quad \omega = 2\pi\nu = \gamma B_0 \tag{29.6}$$

y se llama **frecuencia de Larmor**. Aumenta linealmente con el campo magnético y tiene valores característicos para los diferentes núcleos. Por ejemplo, ^1H tiene una frecuencia de resonancia de 500 MHz en un campo de aproximadamente 12 T.

FIGURA 29.2
(a) Precesión de un espín nuclear individual en torno a la dirección del campo magnético para un espín α. (b) El vector magnetización $\mathbf{M}$ resultante de sumar los momentos magnéticos de espín individuales (conos amarillos) está orientado paralelo al campo magnético. No hay componente trasversal.



En espectroscopía RMN, como en cualquier espectroscopía, se debe inducir una transición entre dos diferentes niveles, de forma que ocurra y pueda ser detectada una absorción o emisión de energía electromagnética. Como vimos anteriormente, un sistema de espin $1/2$ sólo tiene dos niveles y su separación aumenta linealmente con B_0, como se muestra en el Problema Ejemplo 29.1, la separación de energía de estos dos niveles es muy pequeña comparada con kT. Esto hace que la absorción de energía es difícil de detectar, debido a que los niveles están poblados casi por igual. Por tanto, un objetivo importante en la tecnología que soporta la espectroscopía RMN ha sido el desarrollo de campos magnéticos muy altos para aumentar la separación de energía entre estos dos niveles. Usualmente, por medio de imanes superconductores se pueden generar campos de aproximadamente 18.5 T. Esto es un factor de aproximadamente 10^6 mayor que el campo magnético de la Tierra.

PROBLEMA EJEMPLO 29.1

a. Calcule las dos posibles energías de espín nuclear de ^1H en un campo magnético uniforme de 5.50 T.
b. Calcule la energía absorbida y ΔE al ocurrir una transición del estado α al β. Si se da una transición entre estos estados mediante la absorción de radiación electromagnética, ¿qué región del espectro se usa?
c. Calcule las poblaciones relativas de estos dos estados en equilibrio a 300 K.

Solución

a. Las dos energías vienen dadas por

$$\begin{aligned} E &= \pm\frac{1}{2} g_N \beta_N B_0 \\ &= \pm\frac{1}{2}\times 5.5854\times 5.051\times 10^{-27}\ \text{J/T}\times 5.50\ \text{T} \\ &= \pm 7.76\times 10^{-26}\ \text{J} \end{aligned}$$

b. La diferencia de energía está dada por

$$\begin{aligned} \Delta E &= 2(7.76\times 10^{-26}\ \text{J}) \\ &= 1.55\times 10^{-25}\ \text{J} \end{aligned}$$

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{1.55\times 10^{-25}}{6.626\times 10^{-34}} = 2.34\times 10^{8}\ \text{s}^{-1}$$

Cae en el rango de frecuencias denominado radiofrecuencias.

c. Las poblaciones relativas de los dos estados viene dada por

$$\frac{n_\beta}{n_\alpha} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha}{kT}\right) = \exp\left(\frac{-2\times 7.76\times 10^{-26}\ \text{J}}{1.381\times 10^{-23}\ \text{J K}^{-1}\times 300\ \text{K}}\right) = 0.999962$$

$$\frac{n_\alpha - n_\beta}{\frac{1}{2}(n_\beta + n_\alpha)} \approx \frac{(1-0.999962)\, n_\alpha}{n_\alpha} = 3.8\times 10^{-5}$$

En este resultado vemos que las poblaciones de los dos estados son iguales con una precisión de unas cuantas partes por millón.

La solución a la parte (c) del Problema Ejemplo 29.1 muestra que como $\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha << kT$, $n_\alpha \approx n_\beta$. Este resultado tiene importantes consecuencias para implementar la espectroscopía RMN. Como aprendimos en el Capítulo 19, si un sistema con sólo dos niveles de energía se expone a la radiación de frecuencia $\nu = (\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha)/h$ y si $n_\alpha \approx n_\beta$, la velocidad de las transiciones hacia arriba, es necesariamente igual a la velocidad de las transiciones hacia abajo. Por tanto, sólo una fracción muy pequeña de los espines nucleares contribuye a la señal RMN. Más en general, la energía absorbida es proporcional al producto de $\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha$ y $n_\alpha - n_\beta$. Ambas cantidades se incrementan al aumentar el campo magnético B y esta es la razón más importante para llevar a cabo los experimentos RMN en campos magnéticos elevados.

El diagrama de niveles de energía de la Figura 29.1 indica que bajo la condición

$$\nu_0 = \frac{E_\beta - E_\alpha}{h} = \frac{g_N \beta_N B_0}{2\pi} = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \tag{29.7}$$

la energía se puede absorber por una muestra conteniendo átomos con un espín nuclear no nulo.

¿Cómo se pueden inducir transiciones? Como muestra la Figura 29.2, la magnetización neta inducida por un campo estático $\mathbf{B_0}$ es paralela al campo. Inducir transiciones es equivalente a rotar $\mathbf{M}$ en la dirección de $\mathbf{B_0}$. El torque que actúa sobre $\mathbf{M}$ es $\mathbf{\Gamma} = \mathbf{M} \times \mathbf{B}_{rf}$, donde $\mathbf{B}_{rf}$ es el campo de radiofrecuencias que induce las transiciones. Para obtener el efecto máximo, el campo electromagnético dependiente del tiempo $\mathbf{B}_{rf}$ se dispone en un plano perpendicular al campo estático $\mathbf{B_0}$. La Ecuación (29.7) se puede satisfacer bien sintonizando la entrada de radiofrecuencias monocromática al valor de resonancia manteniendo el campo magnético constante, o viceversa. Como discutimos en las Secciones Suplemento 29.12 a 29.14, la moderna espectroscopía RMN no emplea ninguno de estos métodos; en su lugar utilizaa técnicas de pulso de radiofrecuencias.

Si con esta técnica no se pudiera obtener más informacion que la esbozada en los parágrafos precedentes, la espectroscopía de RMN sería simplemente una herramienta costosa para analizar la composición elemental de los compuestos. Sin embargo, dos importantes aspectos de esta técnica la hacen muy útil para obtener información a nivel molecular química adicional. El primero de ellos es que el campo magnético que aparece en la Ecuación (29.7) no es el campo externo aplicado, sino más bien el campo local. Como veremos, el campo local está influido tanto por la distribución electrónica del átomo de interés, como por la distribución electrónica de los átomos vecinos. Esta diferencia entre campos magnéticos externo e inducido es el origen del desplazamiento químico. Los átomos de H en el metano y cloroformo tienen una frecuencia de Larmor diferente, debido al desplazamiento químico. El origen del **desplazamiento químico** se discute en las Secciones 29.3 a 29.6. El segundo aspecto importante es que los dipolos magnéticos individuales enteractúan entre sí. Esto da lugar a un desdoblamiento de los niveles de energía de un sistema de dos espines y la aparición de un espectro multiplete RMN. Como discutiremos en las Secciones 29.7 y 29.8, la estructura de multiplete de una absorción en resonancia RMN proporciona información estructural directa sobre la molécula.

29.3 Desplazamiento químico en un átomo aislado

Cuando se sitúa un átomo en un campo magnético, se induce una circulación de corriente de carga electrónica en torno al núcleo que genera un campo magnético secundario. El sentido del campo magnético inducido en la posición del núcleo se opone al campo externo; este fenómeno se denomina **respuesta diamagnética**. El origen de esta respuesta se muestra en la Figura 29.3. A distancias grandes del centro de la distribución, comparadas con el diámetro atómico, el campo es el mismo que el de un dipolo magnético. La componente z del campo magnético inducido viene dada por

$$B_z = \frac{\mu_0}{4\pi}\frac{|\boldsymbol{\mu}|}{r^3}\left(3\cos^2\theta - 1\right) \tag{29.8}$$

En la Ecuación (29.8), μ_0 es la permeabilidad del vacío, $\boldsymbol{\mu}$ es el momento magnético inducido y θ y r definen las coordenadas del punto de observación relativas al centro de la distribución de carga. La ecuación muestra que el campo inducido cae rápidamente con la distancia. Dependiendo de cuando $3\cos^2\theta > 1$ o $3\cos^2\theta < 1$, B_z sumará o restará, respectivamente, del campo magnético externo aplicado en el punto r, θ. Como veremos más adelante, la dependencia angular de B_z es importante al promediar el campo magnético inducido para las moléculas que se mueven libremente en una disolución.

En el caso diamagnético, el campo inducido en el núcleo de interés tiene sentido opuesto y su magnitud es linealmente proporcional al campo externo. Por tanto, pode-

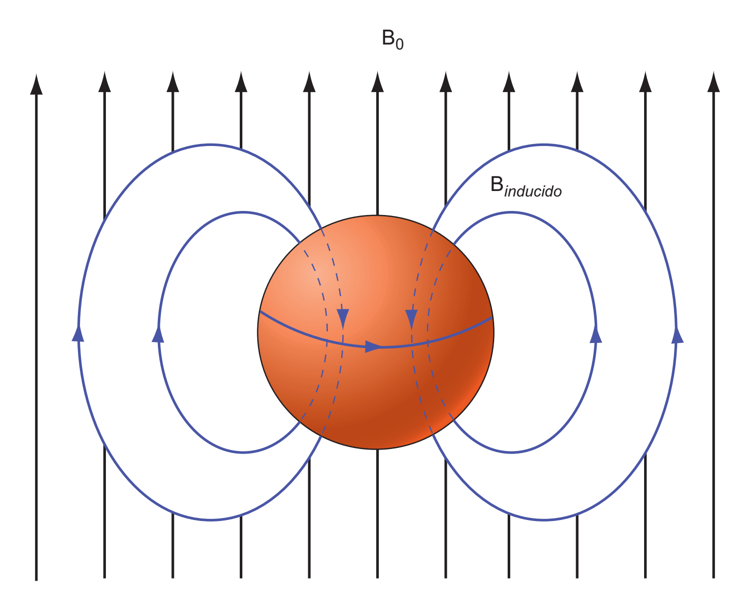


FIGURA 29.3
El volumen esférico coloreado representa una distribución de carga continua clásica negativa. Cuando se sitúa en un campo magnético, la distribución circula como se indica en la órbita horizontal, vista desde la perspectiva de la teoría electromagnética clásica. El movimiento induce un campo magnético en el centro de la distribución que se opone al campo externo. Esta descripción clásica no es estrictamente aplicable a nivel atómico, pero el resultado es el mismo del tratamiento mecanocuántico riguroso.

mos escribir $\mathbf{B}_{inducido} = -\sigma \mathbf{B_0}$, que define la constante de apantallamiento σ. El campo total en el núcleo viene dado por la suma de los campos externo e inducido,

$$\mathbf{B}_{total} = (1-\sigma)\mathbf{B_0} \tag{29.9}$$

y la frecuencia de la resonancia, teniendo en cuenta el apantallamiento, viene dada por

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0 (1-\sigma)}{2\pi} \quad \text{o} \quad \omega_0 = \gamma B_0 (1-\sigma) \tag{29.10}$$

Como $\sigma > 0$ para una respuesta diamagnética, la frecuencia de resonancia de un núcleo en un átomo es menor que la que corresponde al núcleo desnudo. El desplazamiento de la frecuencia viene dado por

$$\Delta\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} - \frac{\gamma B_0 (1-\sigma)}{2\pi} = \frac{\sigma \gamma B_0}{2\pi} \tag{29.11}$$

que muestra que la densidad electrónica en torno al núcleo reduce la frecuencia de resonancia de espín nuclear. Este efecto es la base del desplazamiento químico en RMN. La constante de apantallamiento σ aumenta con la densidad electrónica alrededor del núcleo y, por tanto, con el número atómico. Pese a que ^{1}H es la sonda nuclear más utilizada en RMN, tiene la constante de apantallamiento más pequeña de todos los átomos, porque tiene solamente un electrón orbitando alrededor del núcleo. En comparación, σ del ^{13}C y ^{31}P son mayores en un factor de 15 y 54, respectivamente.

29.4 Desplazamiento químico para un átomo embebido en una molécula

Vamos a considerar el efecto de los átomos vecinos en una molécula sobre el desplazamiento químico de un átomo de ^{1}H. Como hemos visto, el desplazamiento de la frecuencia de un átomo depende linealmente de la constante de apantallamiento σ. Como σ depende de la densidad electrónica en torno al espín nuclear de interés,cambiará conforme los átomos o grupos vecinos retiren o aumenten la densidad electrónica del átomo de hidrógeno de interés. Esto da lugar a un desplazamiento de la frecuencia que hace de la RMN una sonda sensible al entorno químico en torno a un núcleo con espín nuclear no nulo. Para ^{1}H, σ se sitúa en el rango de 10^{-5} a 10^{-6}, de

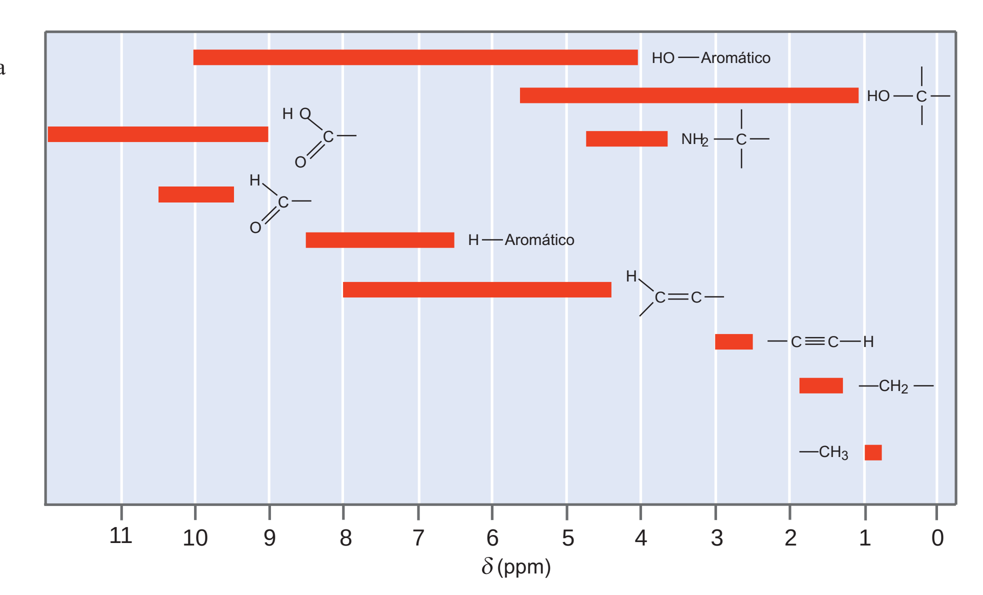


FIGURA 29.4
Desplazamiento químico δ definido por la Ecuación (29.12) para [1]H en diferentes clases de compuestos. En la literatura química hay disponibles extensas compilaciones de desplazamientos químicos.

forma que el cambio en la frecuencia de resonancia debido al desplazamiento químico es muy pequeño. Es conveniente definir una cantidad adimensional, δ, para caracterizar este desplazamiento de frecuencia, con δ definida relativa a un compuesto de referencia por

$$\delta = 10^6 \frac{(\nu - \nu_{ref})}{\nu_{ref}} = 10^6 \frac{\gamma B_0(\sigma_{ref} - \sigma)}{\gamma B_0(1 - \sigma_{ref})} \approx 10^6(\sigma_{ref} - \sigma) \tag{29.12}$$

Para RMN de ^{1}H usualmente se emplea como compuesto de referencia el tetrametilsilano, $(CH_3)_4Si$. La definición del desplazamiento químico de esta forma tiene la ventaja de que δ es independiente de la frecuencia, de forma que todas las medidas usando espectrofotómetros, con diferentes campos magnéticos, darán el mismo valor de δ.

La Figura 29.4 ilustra los intervalos observados de δ para átomos de hidrógeno en diferentes tipos de compuestos químicos. La figura muestra que el desplazamiento químico del grupo OH en alcoholes es muy diferente del desplazamiento químico de los átomos de H en un grupo metilo. También demuestra que el rango de los desplazamientos químicos observados para una clase de compuestos puede ser muy grande, como se ve en los alcoholes aromáticos. ¿Cómo pueden comprenderse estos desplazamientos químicos?

Pese a que una comprensión cuantitativa de estos desplazamientos requiere la consideración de muchos factores, dos de ellos son responsables de la mayor parte del desplazamiento químico: la electronegatividad del grupo vecino y el campo magnético indicido del grupo vecino en la posición del núcleo de interés. Discutimos cada uno de estos efectos en las dos siguientes secciones.

29.5 Electronegatividad de grupos vecinos y desplazamiento químico

En lugar de considerar los átomos individuales cerca del espín nuclear de interés, consideramos grupos de átomos tales como –OH o $–CH_2–$. Si un grupo vecino es más electronegativo que el hidrógeno, retirará densidad electrónica de la región alrededor del núcleo de ^{1}H. Por tanto, el núcleo está menos apantallado y la frecuencia de resonancia RMN aparece a un valor más grande de δ. Por ejemplo, el desplazamiento químico de ^{1}H en los haluros de metilo sigue la secuencia $CH_3I < CH_3Br < CH_3Cl < CH_3F$. El rango de este efecto está limitado a aproximadamente tres o cuatro longitudes de enlace como puede demostrarse considerando el desplazamiento químico de 1-chlorobutane. En esta

molécula, δ de [1]H en el grupo CH_2 más próximo al Cl es casi 3 ppm mayor que el de [1]H del grupo terminal CH_3, que tiene casi el mismo δ que en el propano.

Como muestra la Figura 29.4, el desplazamiento químico de las diferentes clases de moléculas está fuertemente correlacionado con su capacidad de retirar electrones. Los grupos carboxilos son muy efectivos retirando carga en torno al núcleo de [1]H; por tanto, el desplazamiento químico es grande y positivo. Los aldehídos, alcoholes y aminas son a menudo menos efectivos para retirar carga electrónica. Los anillos aromáticos son, a menudo, más efectivos que los enlaces dobles o triples para retirar carga. Un grupo metilo ligado a un átomo rico en electrones, como el Li o el Al, tiene un desplazamiento químico negativo, indicando que el núcleo de [1]H está más apantallado que en el $(CH_3)_4Si$. Sin embargo, la dispersión del desplazamiento químico para cualquiera de estas clases de compuestos puede ser muy grande y los intervalos de las diferentes clases solapan. La dispersión y el solapamiento provienen de los campos magnéticos inducidos por los grupos vecinos. En la siguiente sección discutiremos este punto.

29.6 Campos magnéticos de grupos vecinos y desplazamiento químico

El campo magnético de un núcleo de [1]H es una superposición del campo externo, del campo local inducido por la respuesta diamagnética de los electrones en torno al núcleo de [1]H y del campo magnético local inducido de los átomos o grupos vecinos. El valor de σ es pequeño para el átomo de H porque el átomo de H sólo tiene un electrón; por tanto, el campo magnético en un núcleo de [1]H a menudo está dominado por el campo magnético inducido a partir de átomos o grupos vecinos. Nos centramos en los grupos vecinos, en lugar de en los átomos vecinos individuales, ya que los grupos pueden tener respuesta diamagnética o paramagnética. A mayor fuerza del campo magnético inducido por una respuesta diamagnética o paramagnética de un grupo, mayor efecto tendrá en el núcleo vecino de [1]H en consideración. Es útil pensar en el grupo vecino como si fuera un dipolo magnético $\boldsymbol{\mu}$ cuya fuerza y dirección están determinados por la magnitud y signo de su constante de apantallamiento σ. Los grupos conteniendo electrones deslocalizados, tales como los grupos aromáticos, carbonilo y otros grupos conteniendo enlaces múltiples, dan lugar a valores grandes de $\boldsymbol{\mu}$. Los anillos aromáticos generan un valor grande de $\boldsymbol{\mu}$ debido a que los electrones deslocalizados pueden dar lugar a corrientes de anillo, como se ilustra en la Figura 29.5a, justamente como una corriente que se induce en una espira macroscópica por un campo magnético dependiente del tiempo. Este modelo de corriente de anillo predice que el desplazamiento químico de los átomos de [1]H interiores y exteriores de un sistema aromático tienen sentido opuesto. De hecho, δ para un [1]H exterior del anuleno 18 es +9.3 y para un [1]H interior es −3.0.

Un anillo aromático tiene una fuerte **anisotropía magnética**. Se induce una corriente de anillo considerable cuando el campo magnético es perpendicular al plano del anillo, pero la corriente es despreciable cuando el campo magnético está situado en el plano del anillo. Esto es cierto para muchos grupos vecinos; la magnitud de $\boldsymbol{\mu}$ depende de la orientación del grupo con relación al campo.

Pese a que hemos considerado moléculas individuales, la señal RMN de una muestra en disolución se genera por un gran número de moléculas contenidas en el volumen de la muestra. Por tanto, la σ observada es un promedio para todas las posibles orientaciones de la molécula, $\sigma_{promedio} = \langle \sigma_{individual} \rangle$, donde $\sigma_{individual}$ se aplica a una orientación particular. En un gas o en una disolución, las moléculas de la muestra tienen todas las posibles orientaciones con respecto al campo magnético. Para determinar como afecta esta orientaciòn al azar al espectro, debemos averigüar si el apantallamiento o desapantallamiento de un [1]H por un grupo vecino depende de la orientación de la molécula con relación al campo.

Consideremos el campo magnético inducido de un grupo vecino al [1]H de interés. Como la dirección y sentido del campo magnético inducido están ligados al campo externo, en lugar de al eje molecular, retienen su orientación relativa al campo aunque la molécula se mueva en el gas o en la disolución. En el caso de un grupo vecino ani-

B_0

$B_{inducido}$

(a)

(b)

FIGURA 29.5
(a) El campo magnético inducido generado por una corriente circulando en anillo en el benceno. Nótese que en el plano de la molécula, el campo inducido tiene el mismo sentido que el campo externo fuera del anillo y sentido opuesto en el interior del anillo. (b) El anuleno-18 proporciona una confirmación de este modelo porque δ tiene signo opuesto en [1]H interior y exterior.

sotrópico, $\langle B_z \rangle$ se obtiene promediando el campo magnético inducido, dado por la Ecuación (29.8), para todos los ángulos posibles. Como el campo magnético inducido por un grupo vecino isotrópico es independiente de θ, $|\boldsymbol{\mu}|$ se puede sacar fuera de la integral, dando

$$\langle B_z \rangle = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{|\boldsymbol{\mu}|}{r^3} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} (3\cos^2\theta - 1)\operatorname{sen}\theta d\theta = \frac{\mu_0}{2} \frac{|\boldsymbol{\mu}|}{r^3} \left[-\cos^3\theta + \cos\theta \right]_0^{\pi} = 0 \tag{29.13}$$

La Ecuación (29.13) muestra que como resultado del movimiento, $\langle B_z \rangle = 0$ salvo que el grupo de vecinos tenga anisotropía magnética. En este caso, $\boldsymbol{\mu}$ depende de θ y ϕ y $\mu(\theta,\phi)$ debe quedar dentro de la integral.

Si los grupos vecinos son magnéticamente isotrópicos y la molécula se mueve libremente, el espectro RMN de una muestra en disolución se simplifica grandemente debido a que $\sigma_{promedio} = 0$. Para un sólido en el que el movimiento no puede darse, hay otra forma de eliminar las interacciones dipolares de los grupos vecinos. Esto se hace eligiendo el ángulo $\theta = 54.74°$ al que $\langle B_z \rangle$ tiende a cero orientando la muestra en el campo magnético estático. El espectro RMN de estado sólido y la técnica de giro con ángulo mágico se discuten en la Sección 29.10.

Esto y la sección anterior han proporcionado una breve introducción al origen del desplazamiento químico en espectroscopía de RMN. Para ^{1}H, el rango de valores observados para δ entre diferentes compuestos químicos es en torno a 10 ppm. Para los núcleos de átomos que pueden mostrar comportamientos paramagnéticos y diamagnéticos, δ puede variar en un rango mucho más amplio. Por ejemplo, δ para ^{19}F puede variar unas 1000 ppm para diferentes compuestos químicos. Se han elaborado enormes librerias de espectros RMN de ^{1}H para diferentes compuestos y proporcionan a los químicos una herramienta válida para identificar los compuestos químicos, sobre la base del desplazamiento químico en los espectros RMN.

29.7 Desdoblamiento multiplete de picos RMN derivado del acoplamiento espín–espín

¿Qué podría esperarse del espectro de una molécula de etanol, con tres tipos diferentes de hidrógenos para ver? Una buena opción es que cada grupo de protones químicamente equivalentes resuena en un rango de frecuencia separado, uno correspondiente al grupo metilo, otra al grupo metileno y la tercera al grupo OH. El protón OH es el más fuertemente desapantallado (mayor δ) porque está directamente enlazado al átomo de oxígeno electronegativo. Se encuentra a cerca de 5 ppm. Debido a que el grupo metileno está más próximo al grupo OH electronegativo, los protones están más desapantallados y aparecen a valores mayores de δ (cerca de 3.5 ppm) que los protones del metilo, que se encuentran cerca de 1 ppm. Además, esperamos que las áreas de los picos cumplan la razón CH_3:CH_2:OH = 3:2:1, porque la señal RMN es proporcional al número de espines. En la Figura 29.6 se muestra un espectro RMN simulado.

En la Figura 29.6 se muestra un hecho muy importante que no ha sido discutido todavía: los picos individuales se desdoblan en **multipletes**. A baja temperatura y en ausencia de protones ácidos, la resonancia del protón del OH es un triplete, mientras la resonancia del protón del CH_3 es un triplete y la resonancia del grupo CH_2 es un octeto. A alta temperatura, se observa un cambio en el espectro de RMN. La resonancia del protón del OH es un singlete, la resonancia del protón del CH_3 es un triplete y la resonancia del protón del CH_2 es un cuarteto. ¿Como se puede comprender este desdoblamiento? El espectro de alta temperatura es el resultado de la transferencia rápida del protón del OH entre etanol y agua, como se discute posteriormente en la Sección 29.9. Por ahora, centramos nuestra atención en el origen de **desdoblamiento multiplete**.

Los multipletes provienen de las interacciones espín–espín entre diferentes núcleos. Primero consideramos el caso de dos espines no interactuantes, como los núcleos de ^{1}H

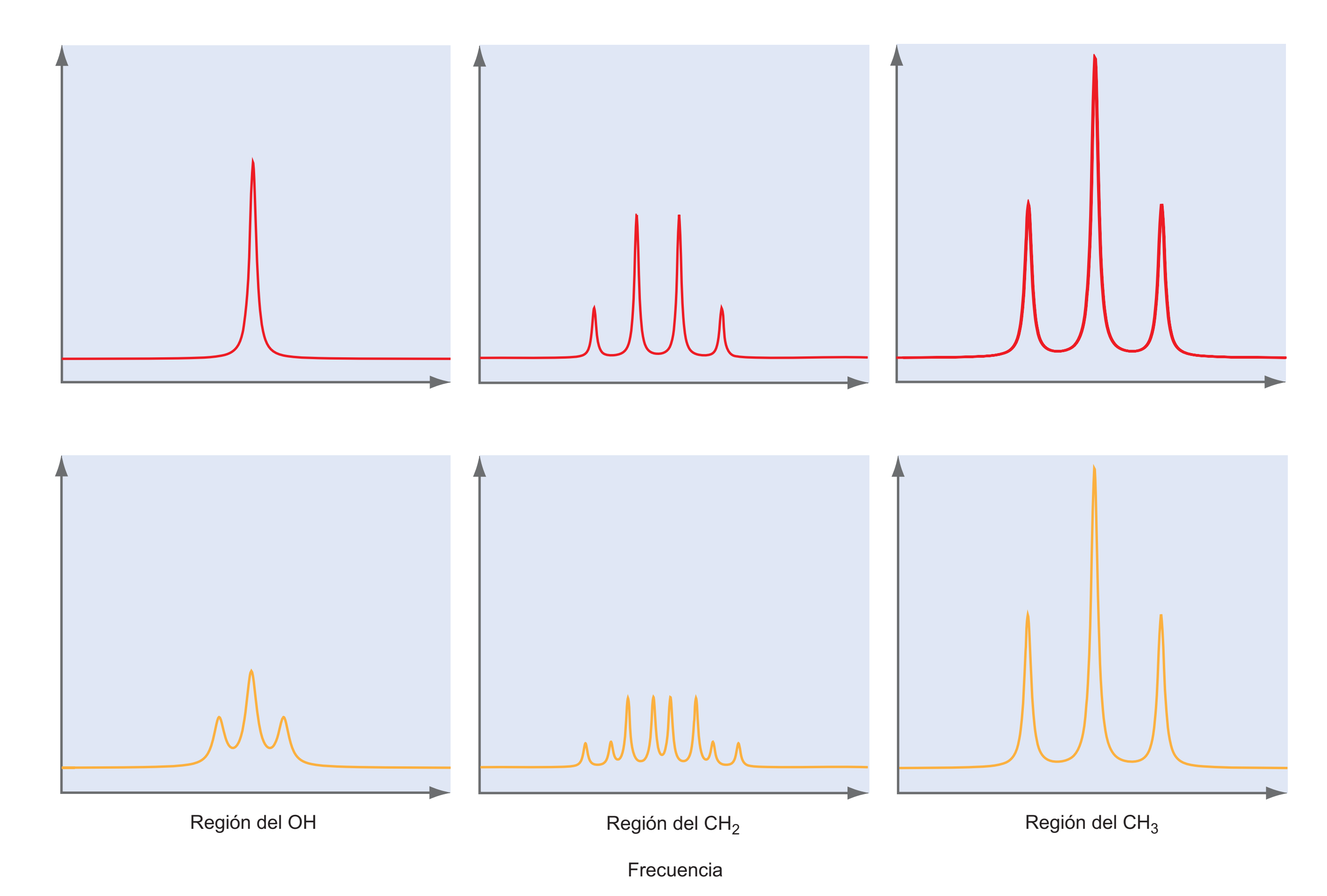


FIGURA 29.6
Espectro RMN simulado del etanol. La parte de arriba muestra la estructura de multiplete a temperatura ambiente. La parte de abajo muestra la estructura multiplete observada a baja temperatura en agua libre de ácido. Las diferentes porciones del espectro no están a escala, pero tienen las áreas relativas discutidas en el texto.

de los grupos CH_3 y CH_2 en etanol. Etiquetamos estos espines con 1 y 2 y a continuación introducimos la interacción. El operador energía de espín para los espines no interactuantes es

$$\hat{H} = -\gamma B_0(1-\sigma_1)\hat{I}_{z_1} - \gamma B_0(1-\sigma_2)\hat{I}_{z_2} \tag{29.14}$$

y las funciones propias de este operador son productos de las funciones propias de los operadores individuales $\hat{I}_{z_1}$ y $\hat{I}_{z_2}$:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \alpha(1)\alpha(2) \\ \psi_2 &= \beta(1)\alpha(2) \\ \psi_3 &= \alpha(1)\beta(2) \\ \psi_4 &= \beta(1)\beta(2) \end{aligned} \tag{29.15}$$

Resolvemos la ecuación de Schrödinger para los correspondientes valores propios, que son los siguientes (*véase* Problema Ejemplo 29.2):

$$\begin{aligned} E_1 &= -\hbar\gamma B_0\left(1-\frac{\sigma_1+\sigma_2}{2}\right) \\ E_2 &= -\frac{\hbar\gamma B_0}{2}(\sigma_1-\sigma_2) \\ E_3 &= \frac{\hbar\gamma B_0}{2}(\sigma_1-\sigma_2) \\ E_4 &= \hbar\gamma B_0\left(1-\frac{\sigma_1+\sigma_2}{2}\right) \end{aligned} \tag{29.16}$$

Hemos supuesto que $\sigma_1 > \sigma_2$.

PROBLEMA EJEMPLO 29.2

Demuestre que los valores propios de la energía nuclear total para la función de onda $\psi_2 = \beta(1)\alpha(2)$ es

$$E_2 = -\frac{\hbar\gamma B_0}{2}(\sigma_1 - \sigma_2)$$

Solución

$$\begin{aligned}
\hat{H}\psi_2 &= [-\gamma B_0(1-\sigma_1)\hat{I}_{z_1} - \gamma B_0(1-\sigma_2)\hat{I}_{z_2}]\beta(1)\alpha(2) \\
&= [-\gamma B_0(1-\sigma_1)\hat{I}_{z_1}]\beta(1)\alpha(2) + [-\gamma B_0(1-\sigma_2)\hat{I}_{z_2}]\beta(1)\alpha(2) \\
&= \frac{\hbar}{2}\gamma B_0(1-\sigma_1)\beta(1)\alpha(2) - \frac{\hbar}{2}\gamma B_0(1-\sigma_2)\beta(1)\alpha(2) \\
&= -\frac{\hbar\gamma B_0}{2}(\sigma_1 - \sigma_2)\beta(1)\alpha(2) \\
&= E_2\psi_2
\end{aligned}$$

Calculamos los valores propios de la energía para las funciones propias de la Ecuación (29.15) en los problemas del final del capítulo. En la Figura 29.7 se representan en el diagrama de energía los cuatro valores propios de la energía. Inicialmente nos centramos en la mitad izquierda de esta figura, que muestra los niveles de energía para espines no interactuantes. La regla de selección para la espectroscopía RMN es que solamente uno de los espines puede cambiar en una transición. Las cuatro transiciones permitidas se indican en la figura. Para el caso de espines no interactuantes, $E_2 - E_1 = E_4 - E_3$ y $E_3 - E_1 = E_4 - E_2$. Por tanto, el espectro RMN contiene sólo dos picos correspondientes a las frecuencias

$$\begin{aligned}
\nu_{12} = \nu_{34} &= \frac{E_2 - E_1}{h} = \frac{\gamma B_0(1-\sigma_1)}{2\pi} \\
\nu_{13} = \nu_{24} &= \frac{E_4 - E_2}{h} = \frac{\gamma B_0(1-\sigma_2)}{2\pi}
\end{aligned} \tag{29.17}$$

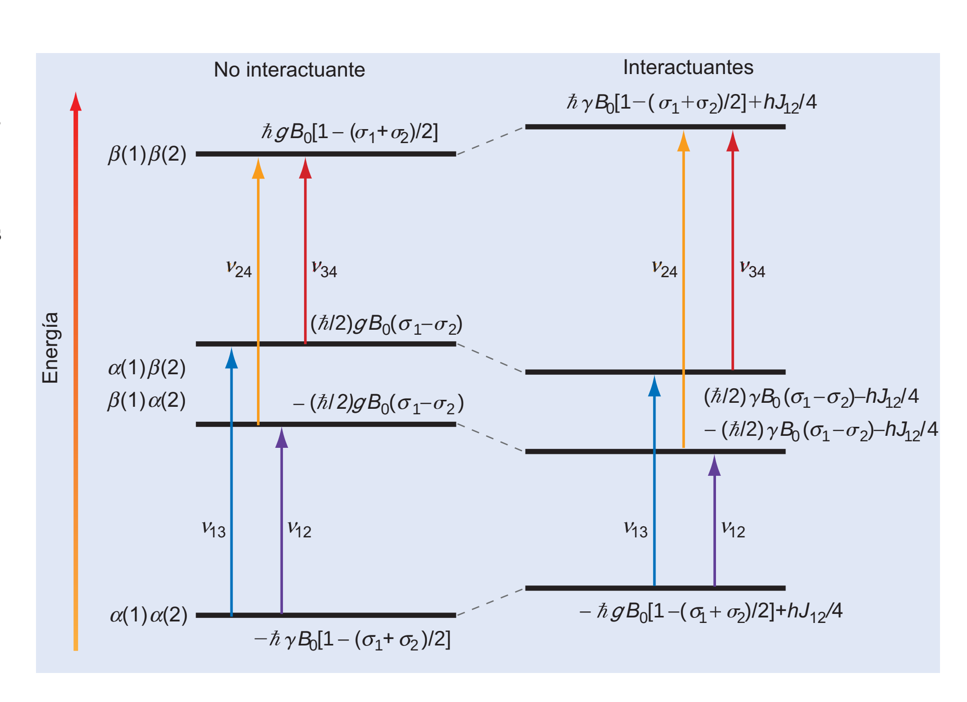


FIGURA 29.7
Los niveles de energía para dos espines no interactuantes y las transiciones permitidas entre estos niveles se muestran en la izquierda. La misma información se muestra en la derecha para los espines interactuantes. El desdoblamiento entre los niveles 2 y 3 y los desplazamientos de los cuatro niveles de energía para los espines interactuantes se magnifican mucho para resaltar las interacciones espín-espín.

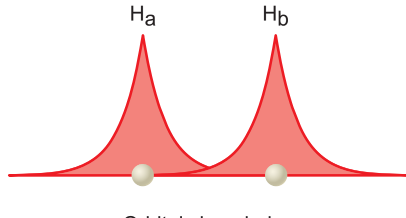
Calcularemos las frecuencias permitidas en los Problemas del final del capítulo. Este resultado muestra que no se observa el desdoblamiento de un pico en multipletes para espines no interactuantes.

A continuación consideremos el caso de espines interactuantes. Debido a que cada uno de los espines nucleares actúa como una pequeña barra de imán, interactúa con otra a través del **acoplamiento de espín**. Hay dos diferentes tipos de acoplamiento espín-espín: acoplamiento dipolo-dipolo vectorial a través del espacio, que es importante en RMN de sólidos (*véase* Sección 29.10) y a través del enlace, o acoplamiento dipolo-dipolo escalar, que consideramos a continuación.

El operador energía de espín que tiene en cuenta el acoplamiento dipolo-dipolo escalar es

$$\hat{H} = -\gamma B_0(1-\sigma_1)\hat{I}_{z_1} - \gamma B_0(1-\sigma_2)\hat{I}_{z_2} + \frac{hJ_{12}}{\hbar^2}\hat{I}_1 \bullet \hat{I}_2 \qquad (29.18)$$

En esta ecuación, J_{12}, se denomina **constante de acoplamiento** y es una medida de la fuerza de la interacción entre los momentos magnéticos individuales. Se incluye el factor $h/\hbar^2$ en el último término de la Ecuación (29.18) para hacer que las unidades de J_{12} sean s^{-1}. ¿Cuál es el origen de esta interacción de acoplamiento a través del enlace? Se consideran dos posibilidades: acoplamiento dipolo-dipolo vectorial y la interacción entre los espines del electrón y del núcleo.



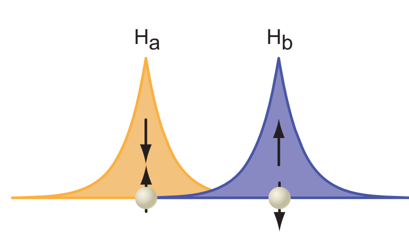


FIGURA 29.8
Ilustración esquemática de cómo los orbitales polarizados de espín acoplan los espines nucleares, incluso pensando que están altamente apantallados entre si mediante la densidad electrónica. Las flechas arriba y abajo en la parte inferior de la figura, indican el espin del electrón y el nuclear, respectivamente.

Debido a que las direcciones de los momentos magnéticos inducidos $\boldsymbol{\mu}_1$ y $\boldsymbol{\mu}_2$ están ligados al campo externo, retienen sus orientaciones paralelas al campo conforme la molécula se mueve en un gas o en una disolución. (De nuevo, usamos la descripción clásica, y una discusión más rigurosa —aunque menos transparente— usaría el vector de magnetización macroscópico **M**, en lugar de los momentos magnéticos individuales.) Un núcleo individual tal como ^{1}H es magnéticamente isotrópico. Por tanto, el promedio del vector de interacción vectorial dipolo–dipolo entre espines es cero en una muestra macroscópica, debido al movimiento molecular, como se muestra en la Ecuación (29.13). Por tanto, concluimos que el acoplamiento espín–espín que da lugar a una interacción no nula de muestras en disolución se debe transmitir entre los núcleos a través de una interacción entre los espines del electrón y del núcleo, como se muestra en la Figura 29.8.

A continuación discutimos la interacción entre los espines del electrón y nuclear, como una fuente de acoplamiento dipolo–dipolo. Está favorecida energéticamente una orientación antiparalela de los espines nuclear y del electrón sobre una orientación paralela. Por tanto, los electrones en torno a un núcleo con espín β son más parecidos al espín α que al β. En un orbital molecular que conecte dos núcleos de espín no nulo, los electrones β en torno al átomo H_a se ven empujados hacia el átomo H_b debido al electrón compartido resultado del enlace químico. El núcleo H_b tiene una energía ligeramente menor si tiene el espín α que si tuviera el espín β, debido a que esto genera una disposición antiparalela de los espines nucleares y del electrón en el átomo. Este efecto se denomina **polarización de espín**. Un espín nuclear bien apantallado siente la orientación del espín de sus vecinos a través de la interacción entre el espín nuclear y los electrones. Debido a esta mjy débil interacción y a otros factores que favorecen los orbitales moleculares sin polarización de espín, el grado de polarización de espín es muy pequeño. Sin embargo, esas interacciones muy débiles son suficientes para dar cuenta de los cambios de partes por millón en la frecuencia de las transiciones RMN.

En este punto, discutimos el operador energía de espín para espines que interactúan y usamos un método aproximado para determinar los valores propios de la energía de espín de este operador. Las funciones propias son combinaciones lineales de las funciones propias de los operadores de espines que no interactúan y no nos importa mucho. El método de aproximación se llama teoría de perturbaciones de primer orden. Es aplicable cuando sabemos resolver la ecuación de Schrödinger para un problema que es muy similar al que nos interesa. En este caso, el problema que nococemos cómo resolver es el de espines que no interaccionan. Si el cambio de los niveles de energía nos lleva a un término de interacción adicional en el operador de energía de espín, $\hat{H}_{interacción}$, es pequeño y establecemos, sin demostración, que la corrección de primer orden de la energía para el caso de dos espines que interactúan viene dado por

$$\Delta E_j = \iint \psi_j^* \hat{H}_{interacción} \psi_j \, d\tau_1 d\tau_2 = \frac{4\pi^2}{h} J_{12} \iint \psi_j^* \hat{I}_1 \bullet \hat{I}_2 \psi_j \, d\tau_1 d\tau_2 \qquad (29.19)$$

En esta ecuación, las funciones de onda son las del problema, en ausencia de $H_{interacción}$ y la integración se extiende a las dos variables de espín.

Para evaluar esta integral, escribimos $\hat{I}_1 \cdot \hat{I}_2 = \hat{I}_{1x}\hat{I}_{2x} + \hat{I}_{1y}\hat{I}_{2y} + \hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}$ y debemos resolver las ecuaciones del tipo

$$\Delta E_j = \frac{4\pi^2}{h} J_{12} \iint \alpha^*(1)\,\alpha^*(1)\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2x}\,\alpha(1)\alpha(2)d\tau_1 d\tau_2$$

Sabemos que α y β son funciones propias de $\hat{I}_z$ y que no son funciones propias de $\hat{I}_x$ y $\hat{I}_x$. Se usan las siguientes relaciones, que no se prueban, para resolver las integrales necesarias, como se muestra en el Problema Ejemplo 29.3:

$$\hat{I}_x\alpha = \frac{\hbar}{2}\beta \qquad \hat{I}_y\alpha = \frac{i\hbar}{2}\beta \qquad \hat{I}_z\alpha = \frac{\hbar}{2}\alpha \tag{29.20}$$
$$\hat{I}_x\beta = \frac{\hbar}{2}\alpha \qquad \hat{I}_y\beta = -\frac{i\hbar}{2}\alpha \qquad \hat{I}_z\beta = -\frac{\hbar}{2}\beta$$

PROBLEMA EJEMPLO 29.3

Demuestre que la corrección de la energía para $\psi_2 = \beta(1)\alpha(2)$ es $\Delta E_2 = -(hJ_{12}/4)$

Solución

Evaluamos

$$\Delta E_2 = \frac{4\pi^2}{h} J_{12} \iint \alpha^*(1)\,\beta^*(2)[\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2x} + \hat{I}_{1y}\hat{I}_{2y} + \hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}]\alpha(1)\beta(2)d\tau_1 d\tau_2$$

$$= \frac{4\pi^2}{h} J_{12} \begin{bmatrix} \iint \alpha^*(1)\,\beta^*(2)[\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2x}]\alpha(1)\beta(2)d\tau_1 d\tau_2 \\ + \iint \alpha^*(1)\,\beta^*(2)[\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2y}]\alpha(1)\beta(2)d\tau_1 d\tau_2 \\ + \iint \alpha^*(1)\,\beta^*(2)[\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}]\alpha(1)\beta(2)d\tau_1 d\tau_2 \end{bmatrix}$$

$$= \frac{4\pi^2}{h} J_{12} \begin{bmatrix} \iint \alpha^*(1)\,\beta^*(2)\left[\frac{\hbar^2}{4}\right]\beta(1)\alpha(2)d\tau_1 d\tau_2 \\ + \iint \alpha^*(1)\,\beta^*(2)\left[-\frac{i^2\hbar^2}{4}\right]\beta(1)\alpha(2)d\tau_1 d\tau_2 \\ + \iint \alpha^*(1)\,\beta^*(2)\left[-\frac{\hbar^2}{4}\right]\alpha(1)\beta(2)d\tau_1 d\tau_2 \end{bmatrix}$$

Debido a la ortogonalidad de las funciones de espín, las dos primeras integrales son cero y

$$\Delta E_2 = \frac{4\pi^2}{h}\left(-\frac{\hbar^2}{4}\right) J_{12} \iint \alpha^*(1)\,\beta^*(2)\alpha(1)\beta(2)d\tau_1 d\tau_2 = \frac{4\pi^2}{h} J_{12}\left(-\frac{\hbar^2}{4}\right) = -\frac{hJ_{12}}{4}$$

Nótese que debido a que J_{12} tiene unidades de s^{-1}, hJ tiene como unidades el julio.

Usaremos el procedimiento del Problema Ejemplo 29.3 en los problemas del final del capítulo, para demostrar que el valor propio de la energía de espín para un estado dado cambia, con relación al caso de espines que no interactúan, en la cantidad

$$\Delta E = m_1 m_2 h J_{12} \quad \text{con } m_1 \text{ y } m_2 = +\frac{1}{2} \text{ para } \alpha \text{ y } -\frac{1}{2} \text{ para } \beta \tag{29.21}$$

Un nivel de energía dado se desplza a una energía más elevada si ambos espines tienen la misma orientación y una energía más baja si las orientaciones son diferentes. Como

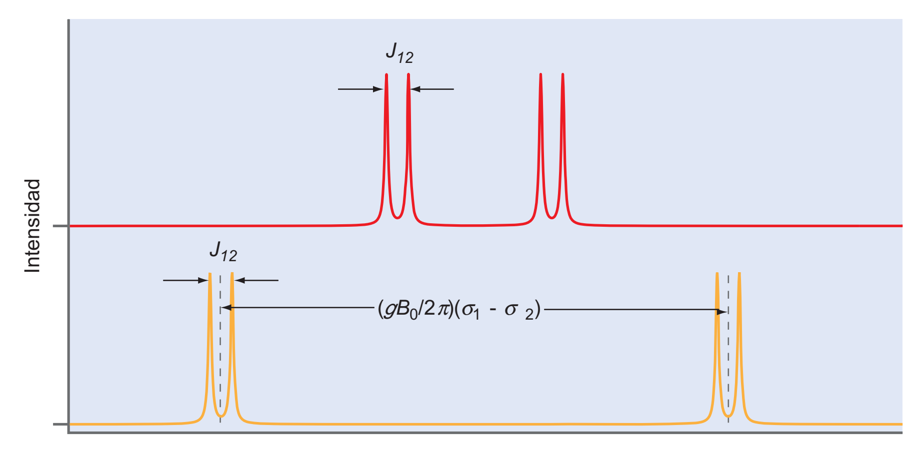


FIGURA 29.9
Desdoblamiento de un sistema de dos espines que interactúan en dobletes, para dos valores de B_0. El espaciado en el doblete es independiente de la fuerza del campo magnético, pero el espaciado entre los dobletes aumenta linealmente con B_0.

puede ver en los Problemas del final del capítulo, las frecuencias de las transiciones permitidas que incluyen el acoplamiento espín-espín, son

$$
\begin{aligned}
\nu_{12} &= \frac{\gamma B_0(1-\sigma_1)}{2\pi} - \frac{J_{12}}{2} \\
\nu_{34} &= \frac{\gamma B_0(1-\sigma_1)}{2\pi} + \frac{J_{12}}{2} \\
\nu_{13} &= \frac{\gamma B_0(1-\sigma_2)}{2\pi} - \frac{J_{12}}{2} \\
\nu_{24} &= \frac{\gamma B_0(1-\sigma_2)}{2\pi} + \frac{J_{12}}{2}
\end{aligned}
\qquad (29.22)
$$

Los niveles de energía de las transiciones que corresponden a estas frecuencias se muestran en la parte derecha de la Figura 29.7. Este cálculo muestra que las interacciones espín–espín derivan, aparentemente, del desdoblamiento multiplete del espectro RMN. Cada uno de los dos picos que aparecen en el espectro, en ausencia de las interacciones espín-espín, se desdobla, ahora, en un doblete en el que las dos componentes están separadas en J_{12} (Figura 29.9). Nótese que, mientras que la separación en frecuencia de los dobletes aumenta con la fuerza del campo magnético, el desdoblamiento en cada doblete por el campo magnético, permanece inalterado.

No todos los picos RMN se desdoblan en multipletes. Para comprender esto hay que distinguir entre núcleos **químicamente equivalentes**, frente a **magnéticamente equivalentes**. Consideremos las dos moléculas de la Figura 29.10. En ambas, los dos átomos de H y los dos de F son químicamente equivalentes. Los núcleos de los átomos químicamente equivalentes son también magnéticamente equivalentes, si son idénticas las interacciones que experimentan con los demás núcleos de espín no nulo. Como los dos núcleos de F en CH_2F_2 son equidistantes de cada átomo de H, los dos acoplamientos H–F son idénticos y los ^{1}H son magnéticamente equivalentes. Sin embargo, los dos acoplamientos H–F en CH_2CF_2 son diferentes para un H dado, porque el espaciado entre los dos núcleos es diferente. Por tanto, los núcleos de ^{1}H en esta molécula son no magnéticamente equivalentes. El desdoblamiento multiplete sólo se produce por la interacción de núcleos no equivalentes magnéticamente y se observa en CH_2CF_2, pero no en CH_2F_2 o en el compuesto de referencia $(CH_3)_4Si$. Debido a que la deducción de este resultado es, a menudo, larga, se omite en este capítulo.

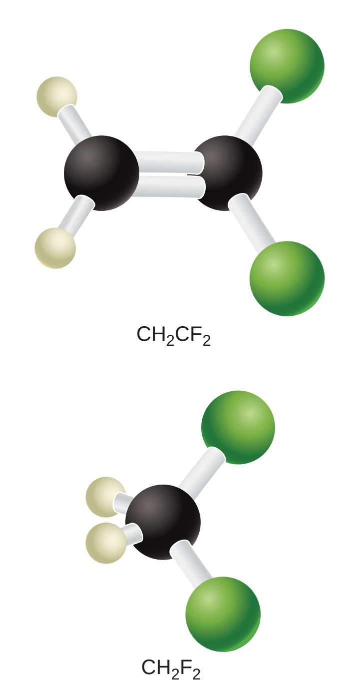


FIGURA 29.10
Los átomos de H en CH_2CF_2 son químicamente equivalentes, pero magnéticamente no equivalentes. Los átomos de H en CH_2F_2 son química y magnéticamente equivalentes.

29.8 Desdoblamiento multiplete cuando interactúan más de dos espines

Por simpliciadad, vamos a considerar solamente el caso de dos espines acoplados de las secciones previas. Sin embargo, muchas moléculas orgánicas tienen más de dos protones no equivalentes, que están suficientemente próximos entre sí para generar desdoblamientos multiplete. En esta sección se consideran varios esquemas de acoplamiento diferentes. Las frecuencias de transición en tal sistema implican que el espín nuclear A se pueda escribir como

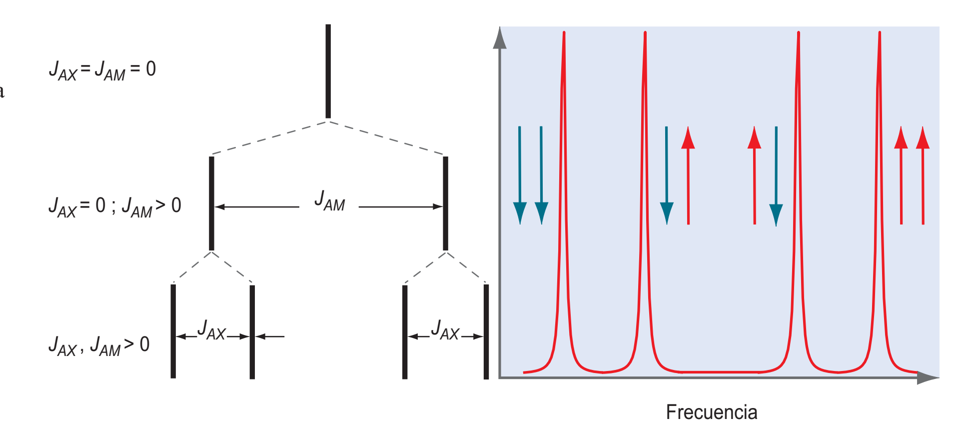


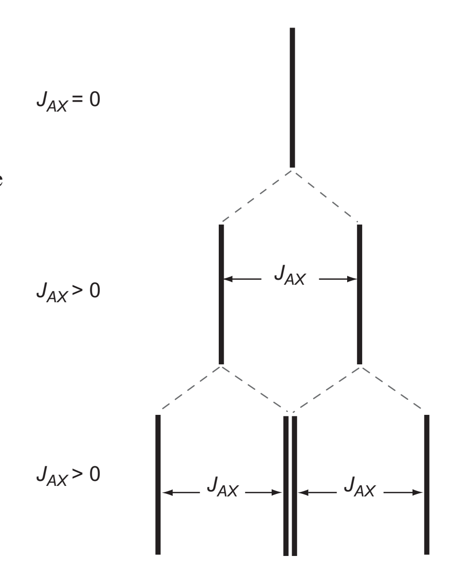
FIGURA 29.11
Esquema de acoplamiento y espectro RMN esperado para el espín A acoplado a los espines M y X con diferentes constantes de acoplamiento J_{AX} y J_{AM}.

$$\nu_A = \frac{\gamma_A B(1-\sigma_A)}{2\pi} - \sum_{X \neq A} J_{AX} m_X m_A \qquad (29.23)$$

donde la suma se extiende a todos los núcleos con espín activo. La fuerza de la interacción que da lugar al desdoblamiento del pico es débil porque J_{AX} cae rápidamente con la distancia. Debido a esta dependencia de la distancia, los espines vecinos deben estar más bien próximos, para generar el desdoblamiento del pico. Los experimentos han demostrado que, generalmente, sólo aquellos átomos a tres o cuatro longitudes de enlace del núcleo de interés, tienen una interacción suficientemente fuerte para generar el desdoblamiento del pico. En sistemas con acoplamiento fuerte, tales como los que tienen enlaces conjugados, el acoplamiento puede ser todavía fuerte cuando los espines estén alejados.

Para ilustrar el efecto de la interacción espín-espín y generar desdoblamientos multiplete, consideremos el acoplamiento entre distintos núcleos de espín $1/2$ marcados con A, M y X. Las dos constantes de acoplamiento son J_{AM} y J_{AX} con $J_{AM} > J_{AX}$. El efecto de estos acoplamientos se puede determinar conectando los acoplamientos individualmente como se indica en la Figura 29.11. El resultado es que cada una de las líneas del doblete que provienen de la conexión de la interacción J_{AM} se desdobla en un segundo doblete, cuando se conecta la interacción J_{AX}, como se ve en la Figura 29.11.

Un caso especial es cuando A y M son idénticas, de forma que $J_{AM} = J_{AX}$. La mitad de las dos líneas, en el caso AMX ahora están a la misma frecuencia, dando lugar al patrón AX_2 mostrado en la Figura 29.12, debido a que las dos líneas están a la misma frecuencia, el espectro resultante es un triplete con la ratio de intensidad 1:2:1. Tal espectro se observa en los protones del metileno en la molécula de $CHCl_2{-}CH_2{-}CHCl_2$.



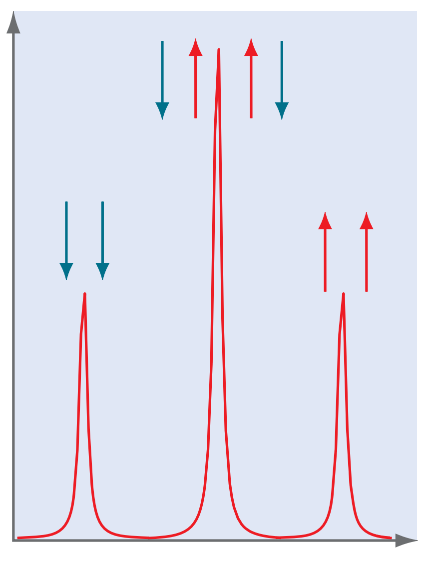


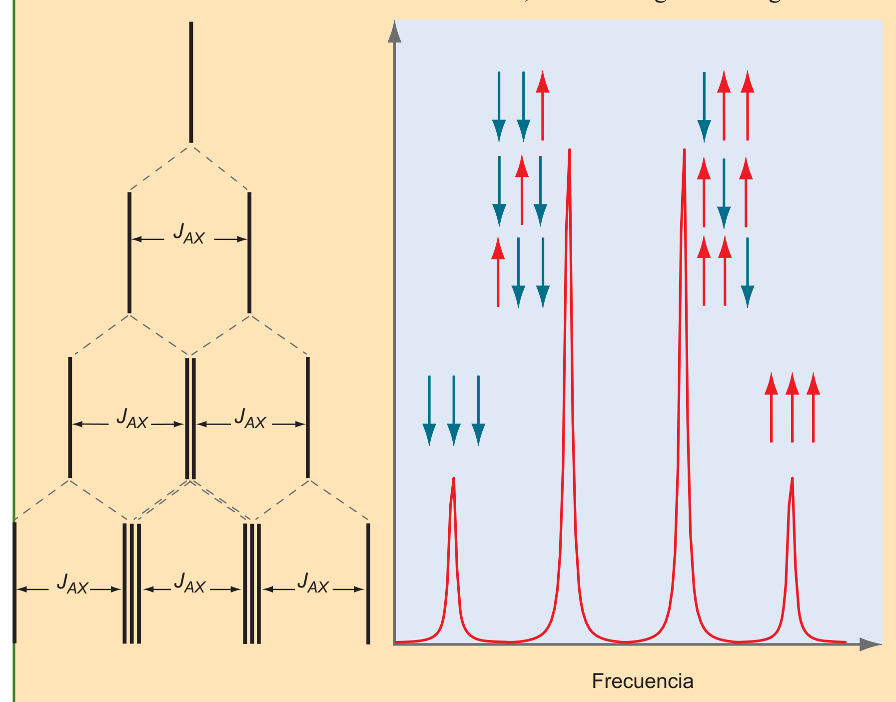
FIGURA 29.12
Esquema de acoplamiento y espectro RMN esperado para el espín A acoplado a dos espines X. En este caso, sólo hay una constante de acoplamiento J_{AX}. El par de líneas estrechamente espaciadas de la parte de abajo de la izquierda de la figura realmente coinciden. Se muestran separadas para aclarar su origen.

PROBLEMA EJEMPLO 29.4

Usando el mismo razonamiento que hemos aplicado al caso AX_2, prediga el espectro RMN para un sistema de espines AX_3. Tal espectro se observa en los protones del metileno en la molécula de $CH_3–CH_2–CCl_3$ para el acoplamiento con los hidrógenos del grupo metilo.

Solución

Conectando secuencialmente las interacciones, resulta el siguiente diagrama:



El resultado final es un cuarteto con las ratios de intensidad de 1:3:3:1. Estos resultados se pueden generalizar a la regla que si un núcleo ^1H tiene n ^1H vecinos equivalentes, sus líneas espectrales RMN se desdoblan en $n + 1$ picos. La intensidad relativa de estos picos viene dada por los coeficientes del desarrollo del binomio $(1 + x)^n$.

De los resultados de las dos últimas secciones, estamos (casi) a punto de ser capaces de entender la estructura fina del espectro RMN del etanol mostrado en la Figura 29.6. Como se discute en la Sección 29.7, la resonancia próxima a 5 ppm se puede atribuir a los protones del OH, la resonancia próxima a 3.5 ppm se puede atribuir a los protones del CH_2 y la resonancia próxima a 1 ppm se puede atribuir a los protones del CH_3. Esto es consistente con las intensidades integradas de los picos, que de bajo a alto δ están en la ratio 1:2:3. Ahora consideremos el desdoblamiento multiplete. Invocando las reglas de que los espines localizados separados por más de tres enlaces no generan desdoblamiento de picos, concluimos que la resonancia del CH_3 es un triplete, porque se desdobla por los dos protones CH_2. El protón del OH está demasiado distante para generar un desdoblamiento adicional del grupo CH_3. Concluimos que la resonancia del CH_2es un octeto (dos pares de cuartetos) porque se desdobla por los tres protones equivalentes del CH_3 y por el protón del OH. Predecimos que la resonancia del OH es un triplete porque se desdobla por los dos protones equivalentes del CH_2. De hecho, esto es exactamente lo que se observa en el espectro RMN del etanol a bajas temperaturas. Este ejemplo muestra la potencia de la espectroscopía RMN para obtener información estructural a nivel molecular.

Para el etanol a temperatura ambiente, estas predicciones son correctas para el grupo CH_3, pero no para otros grupos. La resonancia del hidrógeno del CH_2 es un cuarteto y la resonancia del protón del OH es un singlete. Esto nos dice que hay algo que hemos pasado por alto al mirar el grupo OH. Lo que se ha pasado por alto es el rápido intercambio del protón del OH con el agua, un tópico que discutiremos en la siguiente sección.

29.9 Anchuras de pico en espectroscopía RMN

La capacidad de cualquier técnica espectroscópica para suministrar información útil está limitada por la anchura de los picos en frecuencia. Si en una muestra dos núcleos diferentes activos en RMN tienen frecuencias características que son significativamente más próximas que la anchura de los picos, es difícil distinguirlos. Para muestras en disolución, el espectro RMN puede exhibir anchuras de pico tan pequeñas como 0.1 Hz, mientras que para muestras sólidas, no son atípicas anchuras de pico de 10 kHz. ¿Cuáles son las razones para una variación tan grande de las anchuras de pico en los espectros RMN?

Para responder a esta cuestión, se debe considerar el cambio con el tiempo del **vector magnetización M**. El vector M tiene dos componentes: M_z, que es paralelo al campo estático B_0, y $M_{x\text{-}y}$, que es perpendicular al campo. Suponemos que el sistema se ha perturbado, de forma que $\mathbf{M}$ no es paralelo a $\mathbf{B_0}$. ¿Cómo vuelve al equilibrio el sistema de espines? Nótese primeramente que M_z decae a diferente velocidad que $M_{x\text{-}y}$. No es sorprendente que estos dos procesos tengan diferentes velocidades. Para relajar M_z, se debe transfrir energía al medio que, usualmente, se refiere como la red. El tiempo característico asociado con este proceso se denomina tiempo de **relajación longitudinal** o de **espín–red**, T_1. La relajación de $M_{x\text{-}y}$ ocurre mediante un proceso al azar o **desfase** de espines y no implica transferencia de energía al medio, debido a que esta componente del vector magnetización es perpendicular a $\mathbf{B_0}$. El tiempo característico asociado a este proceso se llama **tiempo de relajación transversal** o de **espín–espín** T_2. Debido a que M_z vuelve a su valor inicial después de $\mathbf{M}_{\|} \rightarrow 0$, concluimos que $T_1 \geq T_2$.

El tiempo de relajación T_1 determina la velocidad a la que la energía absorbida del campo de radiofrecuencias se disipa al medio. Si T_1 no es suficientemente pequeño, la energía no se pierde en el medio suficientemente rápido y la población del estado excitado llega a ser mayor que la del estado fundamental. Si las poblaciones de los estados fundamental y excitado son iguales, la absorción neta a la frecuencia de transición es cero, y decimos que la transición es una transición saturada. Al obtener un espectro RMN, la potencia de radio-frecuencia se mantiene baja en orden a evitar la saturación.

¿Cómo está relacionada la velocidad de relajación de $\mathbf{M}$ con la anchura de línea RMN? Discutiendo este punto, es útil ver el experimento desde dos perspectivas, tiempo y frecuencia. Como se muestra más tarde en la Sección 29.12, la señal RMN es proporcional a $M_{x\text{-}y}$ y en el dominio del tiempo decrece con el aumento del tiempo en la forma funcional e^{-t/T_2}. En una medida de la anchura del pico en función de la frecuencia, miramos el mismo proceso en el dominio de la frecuencia, porque la señal en el dominio de la frecuencia es la tranformada de Fourier de la señal en el dominio del tiempo. Debido a esta relación entre los dos dominios, T_2 determina la anchura de línea espectral. La anchura de línea se puede estimar a partir del principio de incertidumbre de Heisenberg. El tiempo de vida del estado excitado, Δt y la anchura en frecuencia de la línea espectral correspondiente a la transición al estado fundamental, $\Delta\nu$, están inversamente relacionados por

$$\frac{\Delta E\,\Delta t}{h} \approx 1 \quad \text{o} \quad \Delta\nu \approx \frac{1}{\Delta t} \tag{29.24}$$

En el experimento RMN, T_2 es equivalente a Δt y, por tanto, determina la anchura de la línea espectral, $\Delta\nu$. Por esta razón, los rasgos espectrales estrechos corresponden a valores grandes de T_2. En disolución, T_2 puede ser varios órdenes de magnitud mayor que para un cristal de la misma sustancia. Por tanto, el espectro RMN en disolución, en la que el acoplamiento dipolo-dipolo vectorial a través del espacio, da en promedio cero por el movimiento de las moléculas, consecuencia de valores grandes de T_2, consistiendo en líneas estrechas. En contraste, el espectro en estado sólido muestra líneas anchas debido a que T_2 es pequeña. El acoplamiento dipolo-dipolo vectorial no se promedia para dar cero en este caso, porque las moléculas están fijas en sus sitios de la red.

El tiempo de vida del estado excitado en RMN puede cambiar significativamente con respecto a lo discutido si los espines están fuertemente acoplados a sus medios circundantes. Por ejemplo, esto ocurre si un protón de una molécula que se mueve en disolución, sufre un intercambio químico entre dos diferentes sitios. Consideremos la reacción de intercambio de protones del etanol:

$$CH_3CH_2OH + H_2O \leftrightarrow CH_3CH_2O^- + H_3O^+ \tag{29.25}$$

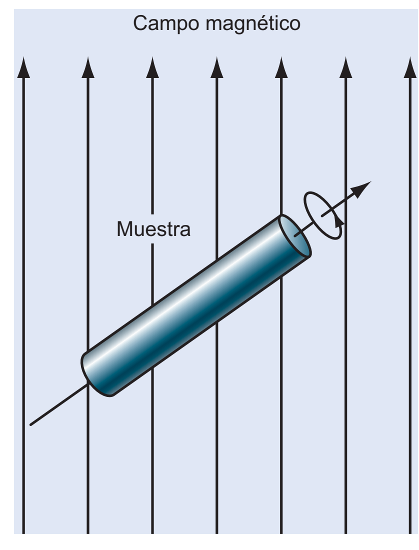


FIGURA 29.13
En el ángulo de espín mágico, 54.74°,la muestra gira rápidamente en torno a su eje con respecto al campo magnético estático.

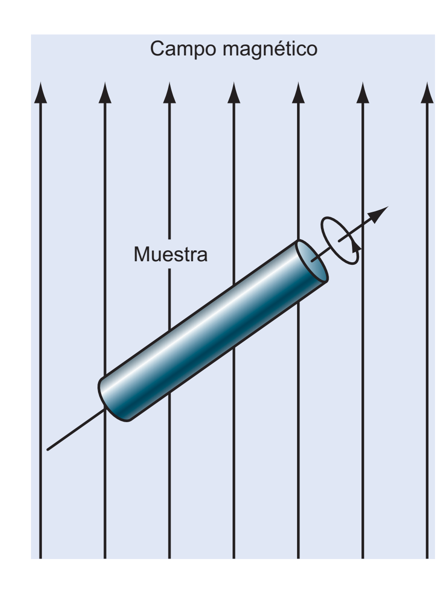


FIGURA 29.14
El espectro RMN de ^{13}C de un polvo en el que la célula unidad contiene una molécula con dos grupos –C=O no equivalentes. El espectro de color azul muestra el ensanchamiento y la ausencia de rasgos del espectro en estado sólido. El espectro de 15-kHz (rojo) muestra sólo dos picos que pueden ser atribuídos a los dos grupos no equivalentes químicamente –C=. Los espectros restantes corresponden a diferentes frecuencias de giro, a 2 (azul oscuro) y 4 kHz (amarillo) y son artefactos experimentales que se producen si las frecuencias de giro no son suficientemente elevadas. [Con permiso de Gary Drobny, University of Washington.]

El intercambio decrece el tiempo de vida del estado excitado, o T_2, ensanchando el pico RMN. Nos lleva a que los picos tienen un ensanchamiento significativo sólo si el tiempo de intercambio de los sitios está en el rango de10^{-4} a 10 s. Este efecto se refiere como **ensanchamiento por movimiento**.

Para un intercambio significativamente rápido, sólo se observa un pico único y fino, y este efecto se refiere como estrechamiento por movimiento. Debido a que el intercambio ocurre en tiempo más rápidos que 10^{-4}s, se observa el **estrechamiento por movimiento** del atanol a temperatura ambiente. Por esta razón, la porción del espectro RMN del etanolmostrado en la Figura 29.6 correspondiente al protón del OH es un singlete, en lugar de un triplete. Sin embargo, a bajas temperaturas y en condiciones libres de ácido, la velocidad de intercambio puede ser suficientemente reducida de forma que el intercambio se puede ignorar. En este caso, la señal del ^1H del OH es un triplete. Ahora comprendemos por qué la resonancia del hidrógeno del CH_2 a 300 K del etanol es un cuarteto en lugar de un octeto y por qué la resonancia del hidrógeno del OH es un singlete en lugar de un triplete.

29.10 RMN de estado sólido

Mientras en disolución se observan espectros RMN con picos estrechos bien separados, este no ocurre en los sólidos. La razón más importante de esta diferencia es el acoplamiento dipolo-dipolo directo entre espines que no se promedian dando cero en los sólidos, como ocurre con los movimientos moleculares en disolución. Como vimos en la Sección 29.3, el campo magnético de un dipolo vecino puede aumentar o disminuir el campo externo B_0 en la posición de un espín, dando lugar a un desplazamiento de la frecuencia de resonancia, que en este caso, la resultante del acoplamiento directo entre dos dipolos *i* y *j* es

$$\Delta\nu_{d-d} \propto \frac{3\mu_i\mu_j}{hr_{ij}^3}(3\cos^2\theta_{ij} - 1) \tag{29.26}$$

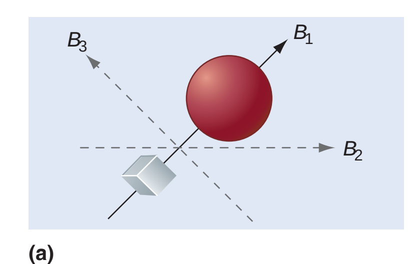
En esta ecuación, r_{ij} es la distancia entre los dipolos y υ_{ij} es el ángulo entre la dirección del campo magnético y el vector que conecta los dipolos. ¿Por qué no consideramos el acoplamiento dipolo-dipolo directo al discutir el espectro RMN de disoluciones? Debido a que las moléculas en una disolución se mueven rápidamente, el valor promediado en el tiempo de $\cos^2\upsilon_{ij}$, en lugar del valor instantáneo, determina $\Delta\nu_{d-d}$. Como mostramos en la Sección 29.6, $\langle\cos^2\upsilon_{ij}\rangle = 1/3$ y, por tanto, $\Delta\nu_{d-d} = 0$ para moléculas que se mueven rápidamente en disolución. En contraste, en sólidos la orientación relativa de todos los núcleos de espín activo está congelada, debido a la estructura cristalina. Por esta razón, $\Delta\nu_{d-d}$ puede ser tan grande como varios cientos de kilohercios. Esto da lugar a rasgos espectrales muy anchos en el espectro RMN de los sólidos. Dada esta situación, ¿por qué se llevan a cabo experimentos RMN en sólidos?

La cuestión formulada puede responderse de varias formas. Primero, muchos materiales tales como los polímeros sólo están disponibles como sólidos, de forma que la opción de obtener espectros en disolución no está disponible. Segundo, se puede obtener información útil sobre la anisotropía molecular del desplazamiento químico a partir del espectro RMN de estado sólido. Finalmente, la técnica del giro del ángulo mágico se puede usar para transformar el espectro de estado sólido ancho en espectro con anchuras de línea comparables a las obtenidas en disolución, como discutimos a continuación.

En general, una muestra para experimentos RMN de estado sólido consta de muchos cristalitos individuales que están orientados al azar con respecto a los demás en lugar de un monocristal. Ahora imaginemos que una molécula en la célda unidad está rotando alrededor de un eje en lugar de moviéndose libremente. Pese a que no lo deducimos aquí, el promedio temporal de $3\cos^2\theta_{ij} - 1$ en este caso viene dado por

$$\langle 3\cos^2\theta_{ij} - 1\rangle = (3\cos^2\theta' - 1)\left(\frac{3\cos^2\gamma_{ij} - 1}{2}\right) \tag{29.27}$$

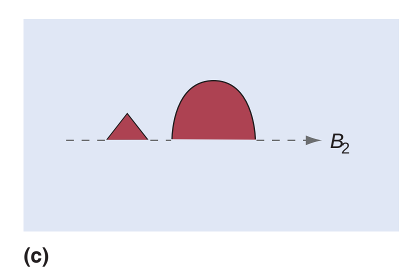
En esta ecuación, θ' es el ángulo que forma el eje de rotación de la muestra con B_0 y γ_{ij} es el ángulo entre el vector $\mathbf{r}_{ij}$ que conecta los dipolos magnéticos *i* y *j* y el eje de rotación. Si la muestra sólida global se hace girar rápidamente, entonces todos los pares de dipolos acoplados en la muestra entera tiene el mismo valor de θ', incluso tienen valores diferentes de γ_{ij}. Si elegimos hacer $\theta' = 54.74°$, entonces $\langle 3\cos^2\theta' - 1\rangle = 0$, $\Delta\nu_{d-d} = 0$ y desaparece el ensanchamiento introducido por el acoplamiento dipolar directo. Debido a que esta elección



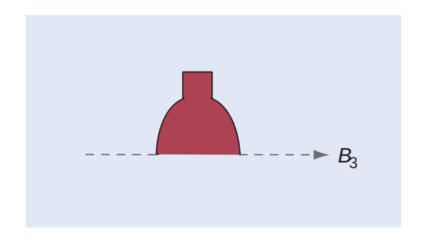
(a)

B_1

(b)



(c)



(d) Intensidad del campo magnético

FIGURA 29.15
(**a**) Se muestran dos estructuras según las direcciones de los tres gradientes indicados, en los que se ha tomado el espectro RMN. En cada caso, los espines de un elemento de volumen que se desliza según el gradiente, resuenan a la misma frecuencia. Esto da lugar a un espectro que es una proyección del volumen sobre el eje del gradiente. Se pueden usar las técnicas de reconstrucción de la imagen originalmente desarrolladas para rayos X, para determinar la estructura tridimensional. (**b–d**) Espectro RMN que se se observaría según las direcciones B_1, B_2 y B_3 indicadas en la parte (a).

de θ' tiene un efecto dramático, se denomina **ángulo mágico** y la técnica asociada se denomina **giro del ángulo mágico** (Figura 29.13). Un ejemplo de como se puede transformar un espectro ancho RMN de estado sólido en un espectro fino mediante un giro de un ángulo mágico se muestra en la figura 29.14.

29.11 RMN de imagen

Una de las aplicaciones más importantes de la espectroscopía RMN es su uso para obtener imágenes del interior de los sólidos. En ciencias de la salud, la **RMN de imagen** ha probado ser la técnica más poderosa y menos invasiva para obtener información de los tejidos blandos, tales como los órganos internos de los humanos. ¿Cuánta resolución espacial es necesaria para obtener imágenes usando RMN? Para obtener imágenes, se superpone un **gradiente de campo magnético** sobre el campo magnético constante normalmente usado en RMN. De esta forma, la frecuencia de resonancia de un espín dado depende no sólo de la identidad del espín (esto es, ^{1}H o ^{13}C), sino también del campo magnético local, que está determinado por la situación del espín con relación a los polos del imán. La Figura 29.15 ilustra como la suma de un campo al campo magnético constante, permite obtener un mapa espacial de espines. Imaginemos una esfera y un cubo conteniendo $^{1}H_2O$ sumergido en un fondo que contiene núcleos inactivos de espín. En ausencia del gradiente de campo, todos los espines de la estructura resuenan a la misma frecuencia, dando lugar a un único pico RMN. Sin embargo, con el gradiente de campo presente, cada elemento de volumen de la estructura tiene una frecuencia de r esonancia diferente, según el gradiente. A cada frecuencia la intensidad del pico RMN es proporcional al número total de espines del volumen. Una representación de la intensidad del pico RMN frente a la fuerza del campo da una proyección del volumen de las estructuras según la dirección del gradiente. Si se obtiene un número de barridos correspondientes a diferentes direcciones del gradiente, se puede reconstruir la estructura tridimensional del especimen, suponiendo que los barridos cubran un rango de, al menos, 180°.

La utilidad de la RMN para imágenes de muestras biológicas descansa en las diferentes propiedades que se pueden usar para crear contraste en una imagen. En radiografía de rayos X, el contraste de la imagen se determina por la diferencia de la densidad electrónica en varias partes de la estructura. Como el carbono tiene un número atómico más bajo que el oxígeno, no dispersa los rayos X tan fuertemente como éste. Por tanto, el tejido graso aparece más claro en una imagen de transmisión, que los tejidos con una densidad alta de agua. Sin embargo, esta diferencia en la potencia de dispersión es pequeña y, a menudo, el contraste es insuficiente. Para obtener un contraste más elevado se inyecta o ingiere material que dispersa fuertemente los rayos X. Para la espectroscopía de RMN, se pueden utilizar varias propiedades diferentes para proporcionar contraste de imagen sin añadir substancias extrañas.

Las propiedades incluyen los tiempos de relajación T_1 y T_2, los desplazamientos químicos y las velocidades de flujo. El tiempo de relajación es el mecanismo de contraste más útil. Los tiempos de relajación T_1 y T_2 del agua, pueden variar en los tejidos biológicos entre 0.1 s y varios segundos. El enlace más fuerte del agua es a una membrana biológica, el mayor cambio en su tiempo de relajación relativo a las moléculas de agua moviéndose libremente. Por ejemplo, se puede obtener la imagen del cerebro con elevado contraste porque los tiempos de relajación de ^{1}H de la materia gris, la materia blanca y el fluido espinal son muy diferentes. Se han desarrollado métodos de adquisición de datos para potenciar la señal para un rango particular de tiempos de relajación, permitiendo optimizar el contraste para el problema de interés. La Figura 29.16 muestra una imagen RMN del cerebro humano.

Se puede usar el **desplazamiento químico de imagen** para localizar procesos metabólicos y seguir la transmisión de señales en el cerebro, mediante los cambios químicos que ocurren en las sinapsis nerviosas. La variación de la imagen por el flujo se basa en el hecho de que consume tiempo el que varios multipletes de T_1 de la magnetización local alcancen su valor de equilibrio. Si, por ejemplo, la sangre fluye en la región que se investiga, en tiempos cortos, no tendrá completa la magnetización de los espines que se han expuesto al campo durante mucho tiempo. En tal caso, el $^{1}H_2O$ de la sangre resuena a una frecuencia diferente a la de los espines ^{1}H que la rodean.

La RMN de imagen tiene también aplicaciones en ciencia de los materiales, por ejemplo en la medida de la densidad de los enlaces cruzados en los polímeros, la aparición de heterogeneidades en elastómeros tales como caucho mediante la vulcanización o la antiguedad y la difusión de disolventes en los polímeros. Huecos y defectos en cerámicas y la porosidad se pueden detectar por la técnica no destructiva de RMN de imagen.



FIGURA 29.16
RMN de imagen de un cerebro humano. La sección mostrada procede de un barrido no invasivo de la cabeza del paciente. El contraste tiene su origen en la dependencia del tiempo de relajación con la fuerza del enlace de la molécula de agua a diferentes tejidos biológicos. [© M. Kulyk/Photo Researchers, Inc.]

SUPLEMENTO

29.12 El experimento RMN en los sistemas de referencia del laboratorio y rotante

Como se discutió al principio del capítulo, los picos de RMN se pueden observar variando o la intensidad del campo magnético o la frecuencia del campo ac aplicado. Sin embargo, los espectrómetros de RMN modernos utilizan las técnicas de la transformada de Fourier porque potencian mucho la velocidad de adquisición de la información. En esta y en la sección siguiente describimos los principios fundamentales de los experimentos de RMN con transformada de Fourier.

En la Figura 29.17 se muestra un diagrama esquemático de los principales componentes de un experimento RMN. Se sitúa una muestra en un campo magnético estático fuerte $\mathbf{B}_0$ que se dirije según el eje z. Una bobina hueca alrededor de la muestra genera una oscilación de radio frecuencias mucho más débil (rf) que el campo magnético $\mathbf{B}_1$ de frecuencia ω dirigido según el eje y. Se usa una tercera bobina para detectar la señal (no mostrada) también hueca y en torno a la muestra, que tiene una frecuencia característica única, $\omega = \omega_0$. Las frecuencias adicionales que derivan de desplazamientos químicos se consideran después. ¿Por qué son necesarios dos campos magnéticos separados para el experimento? El campo magnético estático $\mathbf{B}_0$ da lugar a los dos niveles de energía en función de la fuerza del campo magnético mostrados en la Figura 29.1. No induce transiciones entre los dos estados. Sin embargo, el campo de rf $\mathbf{B}_1$ si lo hace si se cumple la condición de resonancia $\omega = \omega_0$.

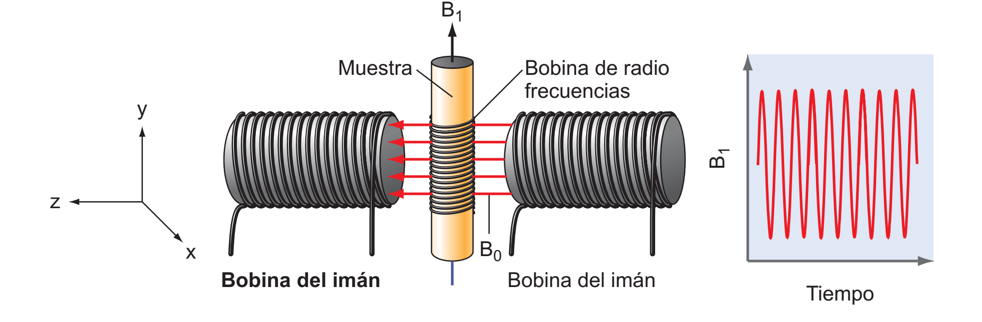


FIGURA 29.17
Esquema del experimento RMN mostrando el campo estático y la bobina del campo de rf.

Para ver cómo $\mathbf{B}_1$ induce una transición, consideremos una vía alternativa de representar este campo rf. El campo polarizado linealmente $\mathbf{B}_1$ es matemáticamente equivalente a la superposición de dos campos polarizados circularmente rotando en direcciones opuestas. Esto puede verse escribiendo los dos campos polarizados como

$$\mathbf{B}_1^{cr} = B_1(\mathbf{x}\cos\omega t + \mathbf{y}\,\text{sen}\,\omega t) \tag{29.28}$$

$$\mathbf{B}_1^{r} = B_1(\mathbf{x}\cos\omega t - \mathbf{y}\,\text{sen}\,\omega t)$$

En estas ecuaciones, x e y son los vectores de la celda unidad según las direcciones x e y y los superíndices r y cr indican la rotación a favor de las agujas del reloj y en contra, respectivamente, como se muestra en la Figura 29.18. La suma de estos campos tiene una amplitud cero en la dirección y y una amplitud oscilatoria en la dirección x. Esto es análogo a la superposición de dos ondas propagándose para crear una onda estacionaria, un punto que se consideró en la Sección 13.2. De las dos componentes rotantes, sólo la componente contra las agujas del reloj, que rota en la misma direcciíon que el dipolo magnético, induce transiciones; por tanto, un campo magnético polarizado linealmente $\mathbf{B}_1$ tiene el mismo efecto que un campo polarizado circularmente que esté rotanto contra las agujas del reloj en el plano x–y. Por esta razón, podemos asociar la parte del campo polarizado linealmente que es efectivo para la espectroscopía RMN con $\mathbf{B}_1^{cr} = B_1(\mathbf{x}\cos\omega t + \mathbf{y}\,\text{sen}\,\omega t)$.

En este punto, discutimos la precesión de $\mathbf{M}$ en torno al campo magnético total. Consideramos la precesión en el marco de referencia rotante en torno al eje del campo magnético externo a la frecuencia ω del campo de rf. El campo magnético resultante que experimentan los espines nucleares es el vector suma de $\mathbf{B}_0$ y $\mathbf{B}_1$ y se describe en la Figura 29.19.

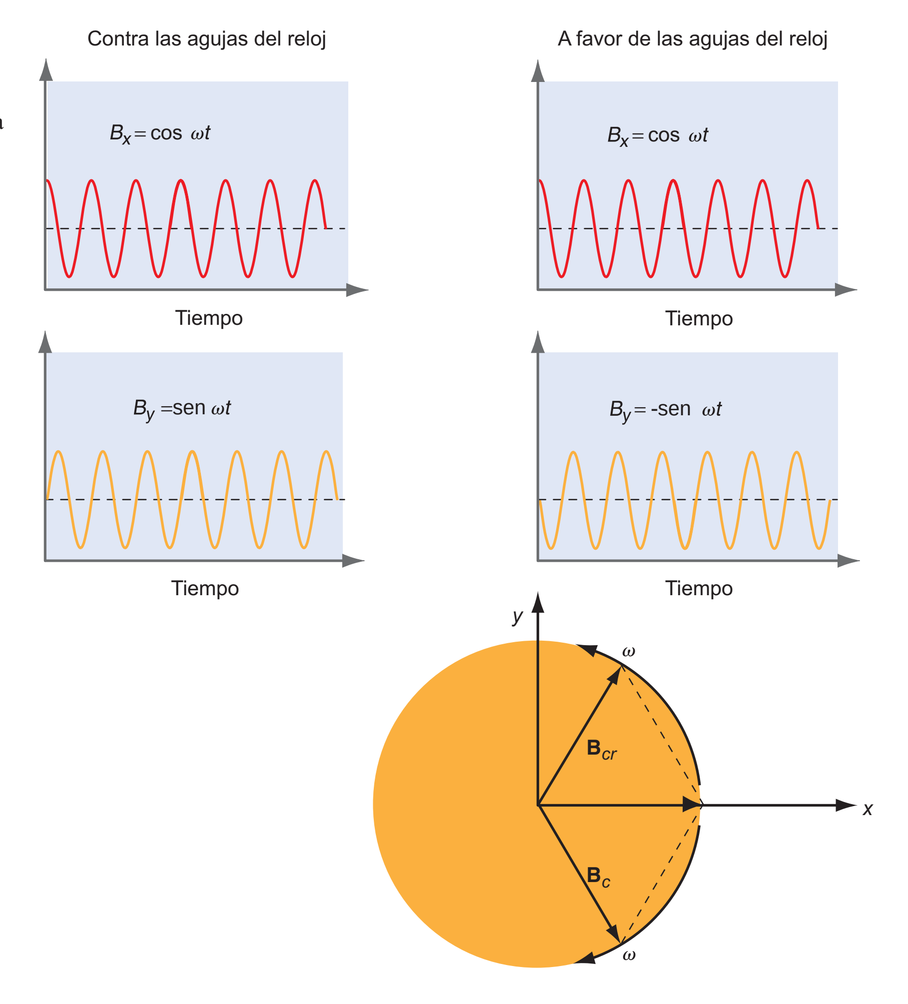


FIGURA 29.18
La superposición de dos campos magnéticos polarizados circularmente rotando en direcciones opuestas, da lugar a campo magnético polarizado linealmente.

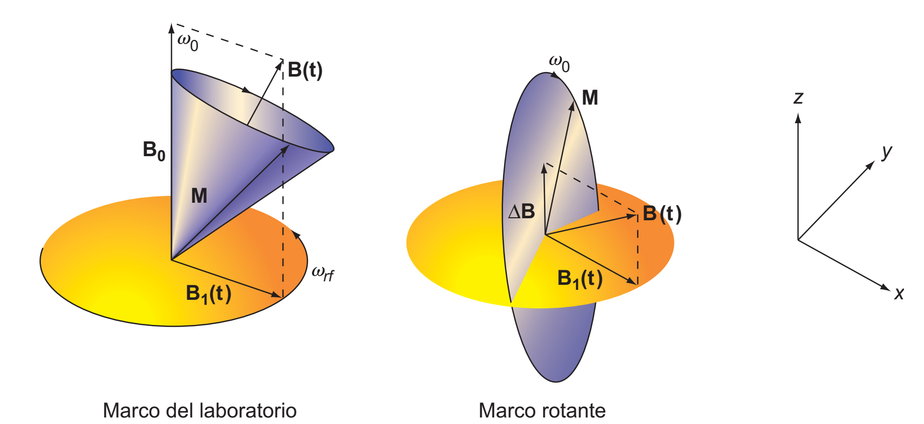


FIGURA 29.19
El experimento RMN como se ve desde el laboratorio y el marco de referencia rotante.

Un observador en el sistema de referencia del laboratorio ve un campo estático en la dirección z, un campo polarizado circularmente rotanto a la frecuencia ω en el plano x–y, y un campo resultante que precesa alrededor del eje z a la frecuencia ω. El campo resultante es el vector suma del campo estático y rf. El momento magnético nuclear total que precesa en torno al vector, que a su vez precesa en torno al eje z, es difícil de visualizar. La geometría llega a ser más simple si vemos el movimiento del momento magnético a partir de un sistema de referencia que está rotando en torno al eje z a la frecuencia ω. Elegimos el cero de tiempo, tal que $\mathbf{B_1}$ está ligado al eje x. De acuerdo a la mecánica clásica, en el **sistema de referencia rotante**, el campo rf y el campo estático son estacionarios y el momento magnético precesa en torno al campo resultante $\mathbf{\Delta B}$, donde $\mathbf{\Delta B} = \mathbf{B} - \mathbf{B_1}$, con una frecuencia $\omega_0 - \omega$. ¿Qué podemos decir sobre la magnitud del campo estático, $\mathbf{\Delta B}$, según el eje z en el marco rotante? Sabemos que el torque que actúa sobre el vector magnetización, está dado por $\mathbf{\Gamma} = \mathbf{M} \times \mathbf{B}$ y que el momento magnético no ha cambiado. En orden a que disminuya la frecuencia de precesión desde ω to $\omega_0 - \omega$, el campo estático aparennte en el marco rotante debe ser

$$\mathbf{\Delta B} = \mathbf{B_0} - \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma} = \frac{1}{\gamma}(\boldsymbol{\omega_0} - \boldsymbol{\omega}) \tag{29.29}$$

Conforme $\boldsymbol{\omega_{rf}}$ se aproxima a la condición de resonancia $\boldsymbol{\omega_0} = \Gamma \mathbf{B_0}$, $\mathbf{\Delta B}$ tiende a cero y $\mathbf{B} = \mathbf{B_1}$. En el sistema de referencia rotante en la resonancia, el semiángulo del cono de precesión aumenta a 90° y $\mathbf{M}$ ahora precesa en el plano y–z a la frecuencia de resonancia $\boldsymbol{\omega}$. La utilidad de la referencia del experimento RMN en el sistema de referencia rotante es que permite visualizar, fácilmente, la secuencia de pulsos RMN descrita en la sección siguiente.

SUPLEMENTO

29.13 Espectroscopía RMN con transformada de Fourier

El espectro RMN se puede obtener barriendo el campo magnético estático o la frecuencia del campo de rf. En estos métodos, los datos se obtienen solamente a una frecuencia particular en cualquier instante de tiempo. Como una muestra contiene, típicamente, diferentes moléculas con múltiples frecuencias de resonancia ω_0, la obtención de datos por esta vía es lenta. Si en lugar de esto se aplica la señal de rf en forma de pulsos cortos, en una secuencia controlada, se puede obtener simultáneamente información sobre un amplio espectro de frecuencias de resonancia. En lo que sigue, ilustramos como se implementa este método, llamado espectroscopía RMN con transformada de Fourier. El procedimiento se describe en la Figura 29.20.

En la resonancia en el sistema de referencia rotante, el momento magnético $\mathbf{M}$ es estacionario y está alineado según el eje z antes de aplicar el pulso de rf. Tan pronto como se aplica el pulso, $\mathbf{M}$ comienza a precesar en el plano y–z. El ángulo con el que precesa $\mathbf{M}$ viene dado por

$$\alpha = \gamma B_1 t_p = \omega t_p \tag{29.30}$$

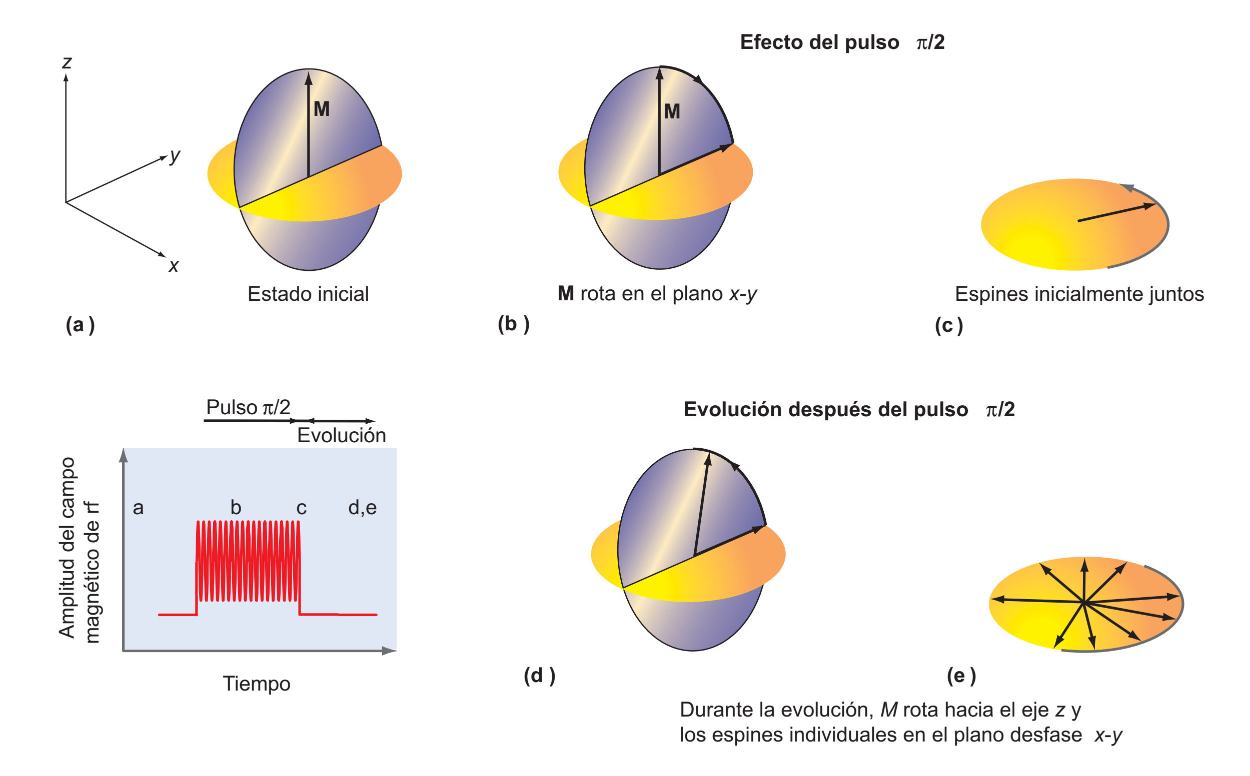
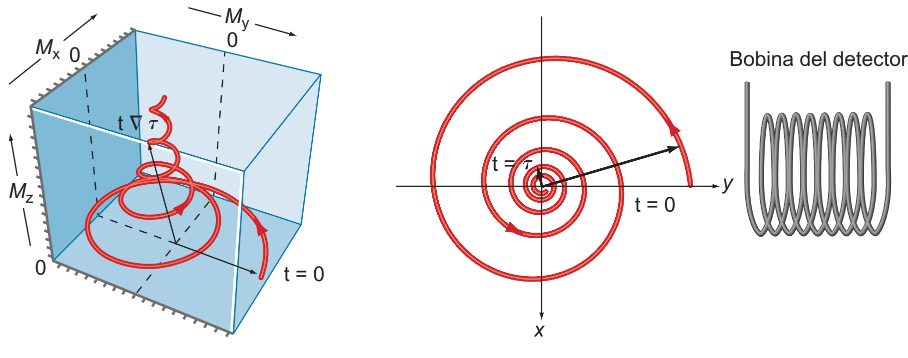


FIGURA 29.20
Pulso de RF marcando el tiempo y el efecto sobre **M** como se ve desde el sistema de referencia rotante. Al tiempo a, **M** apunta según el eje z. Cuando se aplica el pulso $\pi/2$, **M** precesa en el plano x–y y apunta según el eje y como se muestra al tiempo c. Después de desconectar el pulso, **M** se relaja a su orientación inicial según el eje z. La componente z aumenta con el tiempo de relajación T_1. Simultáneamente, la componente x–y de **M** decae con el tiempo de relajación T_2 conforme los espines individuales se desfasan.

en que t_p es la duración de la conexión del campo de rf, $\mathbf{B_1}$. Se puede elegir la duración del pulso, de forma que **M** rota 90°, después de lo cual se situa en el plano x–y. Esto se llama **pulso π/2**. En el plano x–y, los espines individuales precesan a frecuencias ligeramente diferentes debido a sus diferentes desplazamientos químicos. Inmediatamente después del pulso $\pi/2$, ambos espines se precipitan al plano x–y y **M** se alinea según el eje y. Sin embargo, esta no es la configuración de energía más baja del sistema, porque **M** es perpendicular en lugar de paralelo al campo estático. Al aumentar el tiempo, el momento magnético vuelve a su orientación de equilibrio, paralela al eje z sufriendo una relajación espín-red con el tiempo de relajación característico T_1.

¿Qué ocurre con la componente de **M** en el plano x–y? El vector suma de los momentos magnéticos de espín individuales en el plano x–y es la componente del momento magnético trasversal. Debido a que los espines individuales precesan a diferentes frecuencias en el plano x–y, estarán en todas direcciones, dando lugar a un desfase de los espines. Este proceso ocurre en el tiempo de relajación espín-espín, T_2. Conforme los espines se desfasan, la magnitud de la componente trasversal decae a su valor de equilibrio cero, como se muestra en la Figura 29.21. Tres mecanismos importantes producen desfase: inhomogeneidades inevitables de B_0, desplazamientos químicos y **relajación transversal** debida a interacciones espín-espín.

¿Cómo es el espectro RMN generado usando la técnica de transformada de Fourier? Este proceso se indica en la Figura 29.21. La variación de **M** con el tiempo traza una espiral en la que M_z aumenta y la magnetización transversal $M_{x\text{-}y}$ disminuye con el tiempo. Como la bobina detectora tiene su eje alneado con el eje y, no es sensible a los cambios de M_z. Sin embargo, los cambios de $M_{x\text{-}y}$ inducen voltaje dependiente del tiempo en la bobina



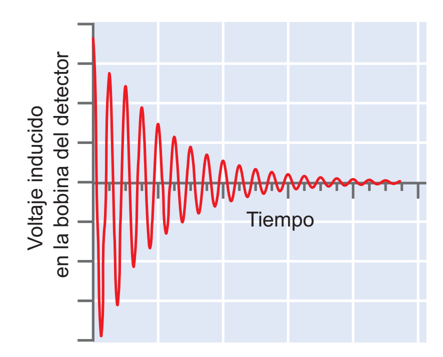


FIGURA 29.21 Evolución del vector de magnetización **M** en tres dimensiones y $M_{x\text{-}y}$ en función del tiempo. La variación de $M_{x\text{-}y}$ con el tiempo da lugar al decaimiento exponencial inducido por el voltaje rf en la bobina del detector.

y, por esta razón, la evolución de $M_{x\text{-}y}$ con el tiempo se muestra separadamente en la Figura 29.21. Como $M_{x\text{-}y}$ es una función periódica de la frecuencia angular ω, el voltaje inducido en la bobina del detector es alternadamente positivo y negativo. Debido al amortiguamiento de la relajación espín-espín su amplitud decae con el tiempo como e^{-t/T_2}. El proceso por el que decae $M_{x\text{-}y}$ hasta su valor de equilibrio, después de que el pulso de rf se haya deconectado, se llama **decaimiento de inducción libre**. Este experimento proporciona una forma de medir T_2.

Recordemos que debido al desplazamiento químico y a heterogeneidades inevitables en el campo magnético estático, no todos los espines tienen la misma frecuencia de resonancia. Cada grupo de espines con el mismo desplazamiento químico da lugar a un vector magnetización diferente **M** que induce un voltaje ac en la bobina del detector con una frecuencia igual a la frecuencia de precesión característica. Como todas esas frecuencias están contenidas en la señal, contiene la información espectral de una forma que no se puede interpretar fácilmente. Sin embargo, tomando la **transformada de Fourier** de la señal de la bobina del detector,

$$I(\omega) = \int_0^\infty I(t)[\cos\omega t + i\,\mathrm{sen}\,\omega t]\,dt \tag{29.31}$$

que realmente se ejecuta en el computador del laboratorio, se puede obtener el espectro en función de la frecuencia, en lugar de en función del tiempo. En la Figura 29.22 se muestran ejemplos de la relación entre las curvas de decaimiento de la inducción libre y el espectro obtenido mediante la transformación de Fourier para una, dos y tres frecuencias.

¿Cual es la ventaja de la técnica de la transformada de Fourier sobre el barrido bien de la fuerza del campo magnético o bien de la fuerza del campo de rf, para obtener un espectro RMN? Usando la técnica de la transformada de Fourier, se accede al rango espectral global a todos los tiempos en los que se colectan los datos. En contraste, en las técnicas de barrido se accede a las frecuencias individuales serialmente. En cualquier experimento tan insensible como la espectroscopía RMN, es difícil extraer señal útil a partir de un fondo de ruido. Por tanto, es preferible cualquier método en el que se colecten más datos en un tiempo dado. Dos argumentos pueden ser útiles para explicar cómo trabaja el método. El primero de ellos es una analogía con un resonador mecánico. Si se golpea un timbre con un martillo, tocará con sus frecuencias características sin importar la clase de martillo usado y cómo se golpea. De forma similar, una solución conteniendo los espines

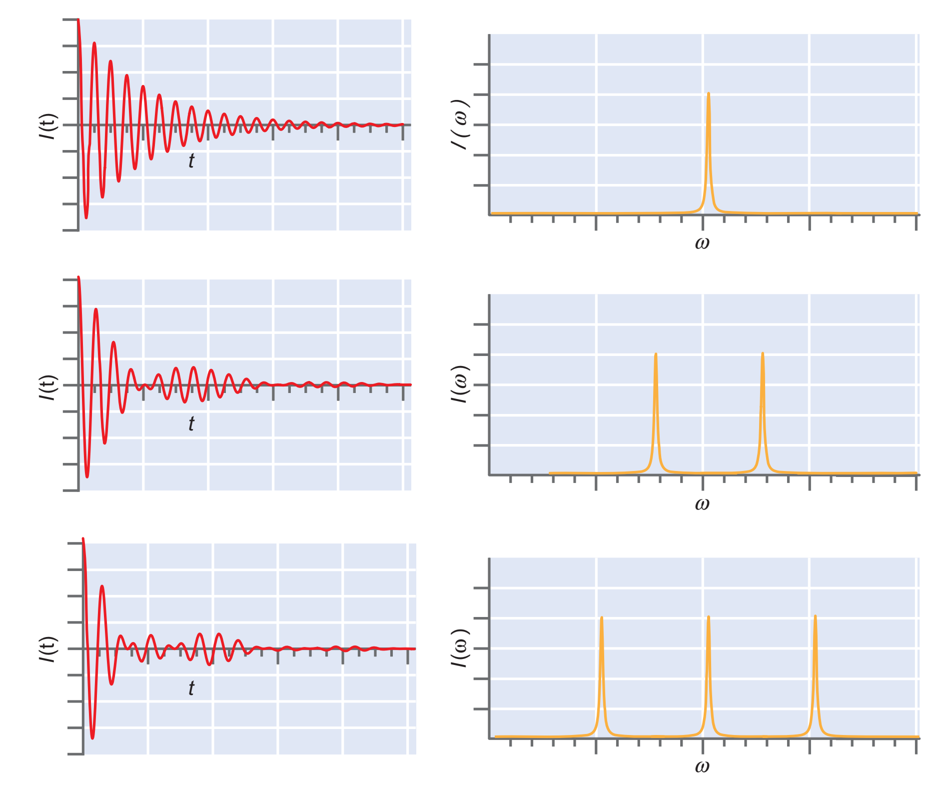


FIGURA 29.22
Las curvas de decaimiento libre de la inducción de la izquierda para una, dos y tres componentes de frecuencia de igual amplitud. El espectro RMN de la derecha es la transformada de Fourier de las curvas de decaimiento libre de la inducción.

que precesan, también tiene su colección de frecuencias resonantes y el "martillo correcto", en este caso un pulso de rf, excita los espines *a sus frecuencias resonantes* independientemente de qué frecuencias adicionales están contenidas en el pulso. El segundo argumento es de naturaleza matemática. En analogía a la discusión de la Sección 13.7, se requieren muchas componentes de frecuencia para describir una función dependiente del tiempo que cambia rápidamente en un pequeño intervalo de tiempo. Para escribir el pulso $\pi/2$ de la Figura 29.20 como una suma de términos seno y coseno, $f(t) = d_0 + \sum_{n=1}^{m}(c_n \operatorname{sen} n\omega t + d_n \cos n\omega t)$ requiere muchos términos. En este sentido, el pulso de rf consta de muchas frecuencias individuales. Por tanto, el experimento del pulso es equivalente a llevar a cabo muchos experimentos paralelos con campos magnéticos de rf de diferentes frecuencias.

La RMN con transformada de Fourier proporciona la oportunidad de manipular la evolución de **M** por la aplicación de pulsos rf sucesivos con longitud variable, intensidad, frecuencia y fase. Una sucesión tal de pulsos se denomina **secuencia de pulsos**, que se diseñan para manipular la evolución de los espines y revela interacciones entre ellos o para detectar selectivamente ciertos caminos de relajación. Las secuencias de pulso son el fundamento de la RMN moderna y constituyen la base de la RMN multidimensional. Las utilidad de estas técnicas se puede comprender describiendo el experimento espín-eco.

Para obtener el espectro de frecuencia a partir de la curva de decaimiento de inducción libre, se debe conocer T_2. La **técnica de espín-eco** usa una secuencia de pulsos de particular importancia para medir el tiempo de relajación transversal, T_2. El experimento se esboza esquemáticamente en la Figura 29.23. Después de un pulso inicial $\pi/2$ a partir de una bobina según el eje x, los espines comienzan a moverse en el plano x–y como resultado de las inhomogeneidades inevitables de $\mathbf{B_0}$ y debido a la presencia de desplazamientos químicos. El decaimiento de la señal deriva de que la parte del desfase originado en el desplazamiento químico y las inhomogenidades del campo se pueden eliminar de la siguiente forma. En lugar de considerar la componente de magnetización transversal resultante $M_{x\text{-}y}$, consideramos dos espines A y B, que corresponden a una frecuencia de Larmor ligeramente más alta y más baja, respectivamente, que la frecuencia del campo rf. No hay acoplamiento entre los espines de este ejemplo; el experimento espín-eco para espines acoplados se discute en la sección siguiente. En un marco que rota a la frecuencia de Larmor promedio, uno de los espines se moverá a favor y el otro en contra de las agujas del reloj, como se muestra en la Figura 29.23.

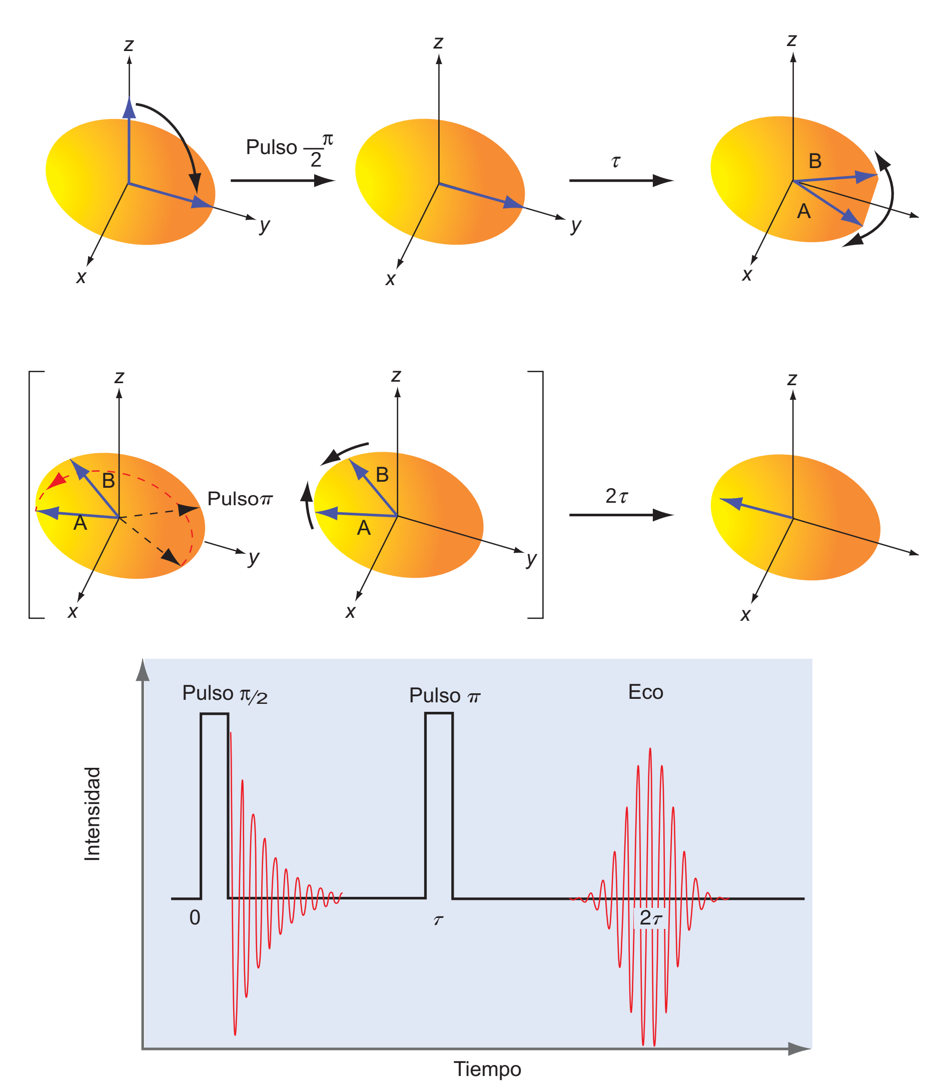


FIGURA 29.23
Rerpresentación esquemática del experimento espín-eco. El pulso $\pi/2$ aplicado según el eje x rota $\mathbf{M}$ en el plano x–y. Después de un tiempo de evolución τ en el que decae la inducción libre, se aplica un pulso π según el eje x. El efecto del pulso π sobre el espín A se muestra con un arco rojo. Como resultado del pulso π, se invierte el proceso de aventado resultante de las inhomogeneidades del campo y los desplazamientos químicos. Se observará un eco en la bobina del detector al tiempo 2τ y sucesivos ecos a multiplos enteros posteriores de τ. La amplitud de los ecos sucesivos decrece con el tiempo debido a la relajación de espín transversal. Las imágenes entre corchetes muestran el efecto del pulso π sobre los espines A y B. La imagen de la izquierda muestra la transformación de los espines y la imagen de la derecha muestra el resultado en la dirección de precesión.

Después de un tiempo τ, se aplica un pulso π, de nuevo según el eje x. Este pulso causa la transformación $M_x \rightarrow M_x$ y $M_y \rightarrow -M_y$. Como resultado, los espines aletean con respecto al eje x. La dirección de precesión de los espines A y B permanece inalterada, pero después del pulso π el ángulo entre los espines A y B ahora decrece con el tiempo. Por tanto, se invierte la tendencia hacia el desfase y los espines estarán de nuevo en fase, después de un segundo intervalo de tiempo τ igual al tiempo de evolución inicial. Se observa un decaimiento de la señal deleco de la inducción libre original a 2τ. La amplitud del eco es menor que la señal original en el factor e^{-t/T_2} debido al desfase resultante de la relajación transversal. Por tanto, midiendo la amplitud del eco, se puede determinar T_2. Nótese que sólo se puede invertir con esta técnica el desfase debido a las inhomogeneidades del campo y a los desplazamientos químicos. El experimento de espín-eco es el método más preciso para determinar el tiempo de relajación transversal T_2.

SUPLEMENTO

29.14 RMN bidimensional

Un espectro RMN de ^{1}H para una molecula dada en disolución contiene abundante información. Para moléculas grandes, la densidad de los picos espectrales puede ser muy elevada, como muestra en la Figura 29.24. Debido a la alta densidad, es difícil asignar picos individuales a un ^{1}H par-

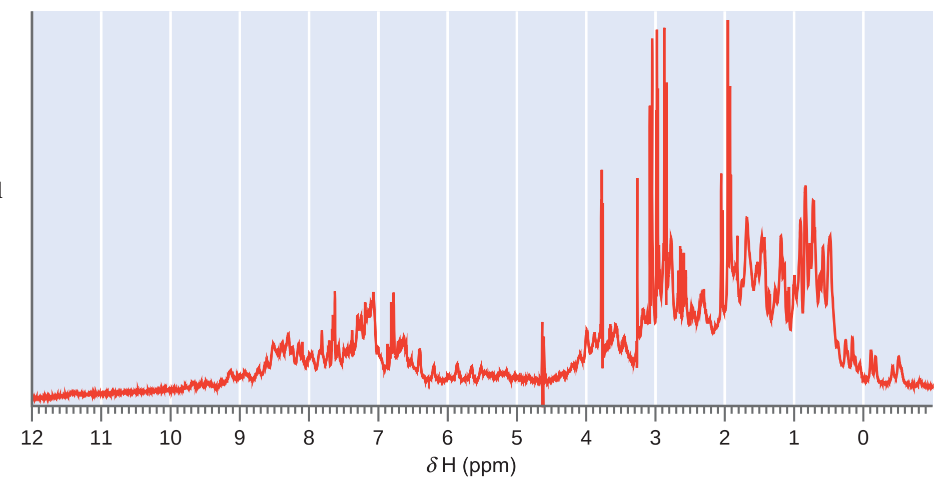


FIGURA 29.24
Espectro RMN de ^{1}H unidimensional de una proteina (peso molecular: ~17 kDa) en disolución acuosa. El gran número de picos anchos solapados imposibilita una determinación estructural de la base del espectro.[Publicado con permiso de Rachel Klevit, University of Washington.]

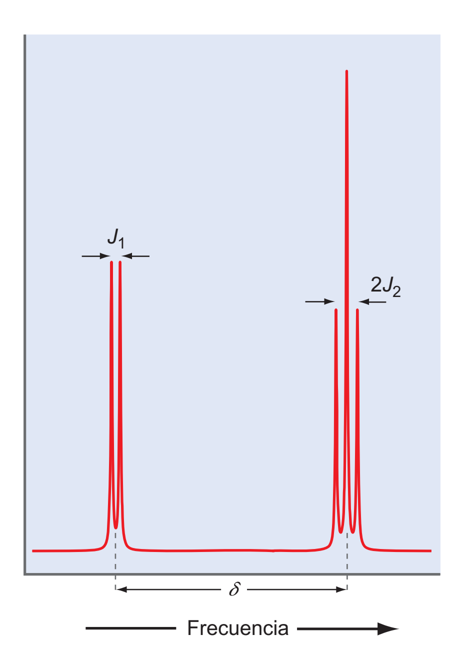


FIGURA 29.25
Ilustración de un espectro RMN unidimensional convencional que consta de un doblete y un triplete, separados por un desplazamiento químico δ.

ticular de la molécula. Uno de los usos más importantes de la RMN es determinar la estructura de las moléculas en su estado natural en disolución. Para identificar la molécula, es necesario conocer que picos de los que pertenecen a ^{1}H equivalentes se desdoblan en un multiplete mediante acoplamiento con otros espines. De forma similar, es útil identificar aquellos picos correspondientes a ^{1}H que están acoplados por interacciones a través de enlaces, en contraposición a las interacciones a través del espacio. Este tipo de información se puede usar para identificar la estructura de la molécula porque las interacciones a través del enlace solo tienen lugar a distancias de tres o cuatro longitudes de enlace, mientras que las interacciones a través del espacio pueden identificar espines que están apartados más de tres o cuatro longitudes de enlace, pero están muy próximas entre sí, en virtud de una estructura secundaria, tal como el plegamiento de una molécula. La **RMN bidimensional (RMN-2D)** permite llevar a cabo que tales experimentos separando los espectros solapados de espines no equivalentes químicamente, en multiples dimensiones.

¿Qué significa RMN-2D? Respondemos esta cuestión describiendo como se usa la RMN-2D para extraer información a partir de un espectro unidimensional de cinco picos, mostrado en la Figura 29.25. Sobre la base de la información contenida en este espectro RMN no hay forma de distinguir entre picos que provienen de un desplazamiento químico sólo y los picos que provienen de un desplazamiento químico mas un acoplamiento espín-espín. El objetivo del siguiente ejemplo 2D es esbozar como se puede completar una separación entre los cinco picos. Por razones pedagógicas, aplicamos el análisis al caso en el que se conoce el origen de cada pico. Este espectro resulta de dos ^{1}H no equivalentes, separados por un desplazamiento químico δ, en el que un pico se desdobla en un doblete y el segundo se desdobla en un triplete a través del acoplamiento espín-espín.

La clave para la separación entre picos correspondientes a ^{1}H acoplados y desacoplados es el uso de una secuencia apropiada de pulso, que se muestra para este caso en la Figura 29.26. Reconocemos esta secuencia de pulso como la usada en el experimento de espín-eco y el efecto de esta secuencia de pulso sobre los núcleos de ^{1}H desplazados químicamente desacoplados como se discutió en la sección previa. En este caso, obtnemos que los espines es-

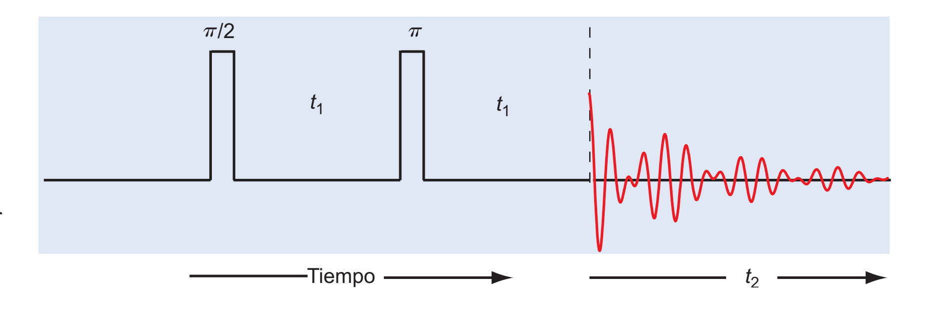
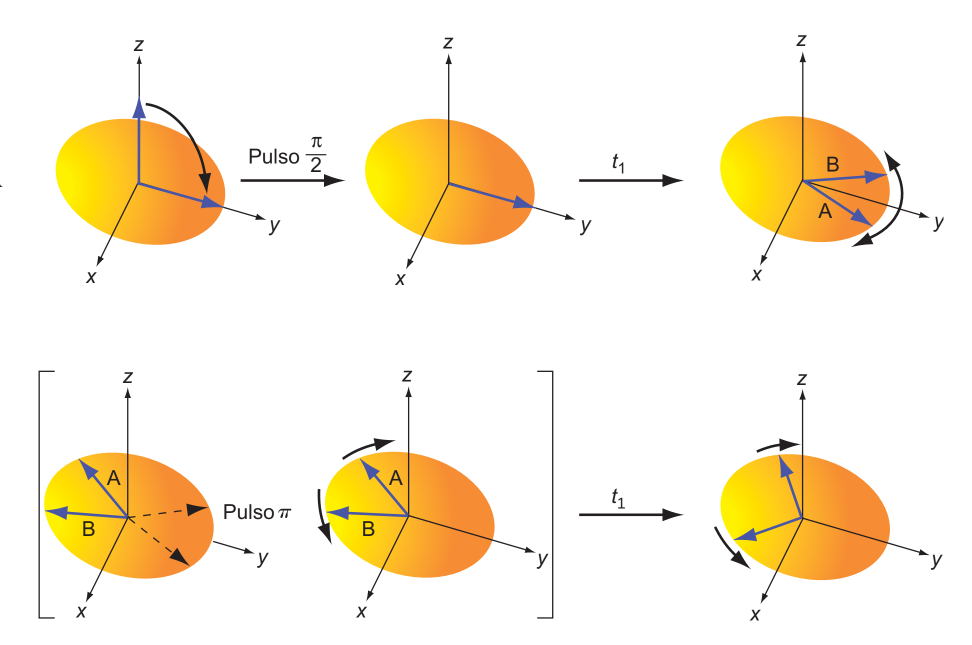


FIGURA 29.26
Se aplica un pulso inicial $\pi/2$ según el eje x al inicio del experimento. Después de un tiempo t_1, se aplica un pulso π, de nuevo según el eje x. Después de un segundo intervalo de tiempo t_1, el detector se conecta al tiempo indicado por la línea de trazos y la señal se mide mediante la bobina del detector según el eje y en función del tiempo t_2.

FIGURA 29.27
Ilustración del efecto de la secuencia de pulsos de la Figura 29.26 sobre dos núcleos ^{1}H acoplados. Nótese el diferente efecto del pulso π ilustrado en el corchete, comparado con la Figura 29.23. El espín A (B) está rotado como en la Figura 29.27, pero también convertido al espín B (A).



tán reorientados en un eco si los intervalos de tiempo primero y segundo son de igual longitud. Sin embargo, ahora consideremos el caso de espines acoplados. ¿Qué cambia en el resultado de este experimento debido al acoplamiento? Se responde en la Figura 29.27.

Como en el experimento de espín-eco sin acoplamiento, consideremos dos espines, uno de frecuencia más alta y otro más baja que ν_0. En este caso, la diferencia de frecuencia entre los espines es debida al acoplamiento, en contraposición al desplazamiento químico. A partir de la Ecuación (29.21), las dos frecuencias están dadas por

$$\nu_B = \nu_0 - \frac{J}{2} \quad \text{y} \quad \nu_A = \nu_0 + \frac{J}{2} \tag{29.32}$$

donde ν_A proviene del espín ^{1}H de interés, acoplado al espín β y ν_B proviene del espin ^{1}H de interés acoplado a un espín α. La diferencia crucial entre el efecto de la secuencia de pulso sobre espines desacoplados y acoplados se da como consecuencia del pulso π.

El efecto del pulso π sobre los espines acoplados se puede comprender descomponiéndolo en dos etapas. Inicialmente, el pulso causa la transformación $M_x \rightarrow M_x$ y $M_y \rightarrow -M_y$, que hace rotar los espines cada uno hacia el otro como en el experimento del espín-eco para espines desacoplados (*véase* la Figura 29.23). Sin embargo, como ambos, el ^{1}H en estudio y el ^{1}H al que está acoplado efectúan las transiciones $\alpha \rightarrow \beta$ y $\beta \rightarrow \alpha$ en respuesta al pulso π, $\nu_B \rightarrow \nu_A$ y $\nu_A \rightarrow \nu_B$. El efecto total del pulso π sobre los espines acoplados es que los espines A y B rotan alejándose más que acercándose uno al otro. Por tanto, después del segundo intervalo de tiempo t_1, los espines acoplados no se refocalizan según el eje y negativo como están los espines desacoplados. En su lugar, se reorientan un tiempo después, que dependen linealmente de la constante de acoplamiento J_{12}. Este tiempo está determinado por la diferencia de fase entre los espines, que es linealmente proporcional a la constante de acoplamiento J_{12} como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\phi = 2\pi J_{12} t_1 \tag{29.33}$$

¿Cuál es el efecto de la secuencia de pulso sobre los espines desacoplados de la muestra? Todos los ^{1}H desplazados químicamente desacoplados darán un eco pronunciado después del segundo intervalo de tiempo t_1 mostrado en la Figura 29.23, independiente del valor de δ. Por tanto, los espines acoplados y desacoplados se coportan de forma muy diferente en respuesta a la secuencia del pulso de la Figura 29.26.

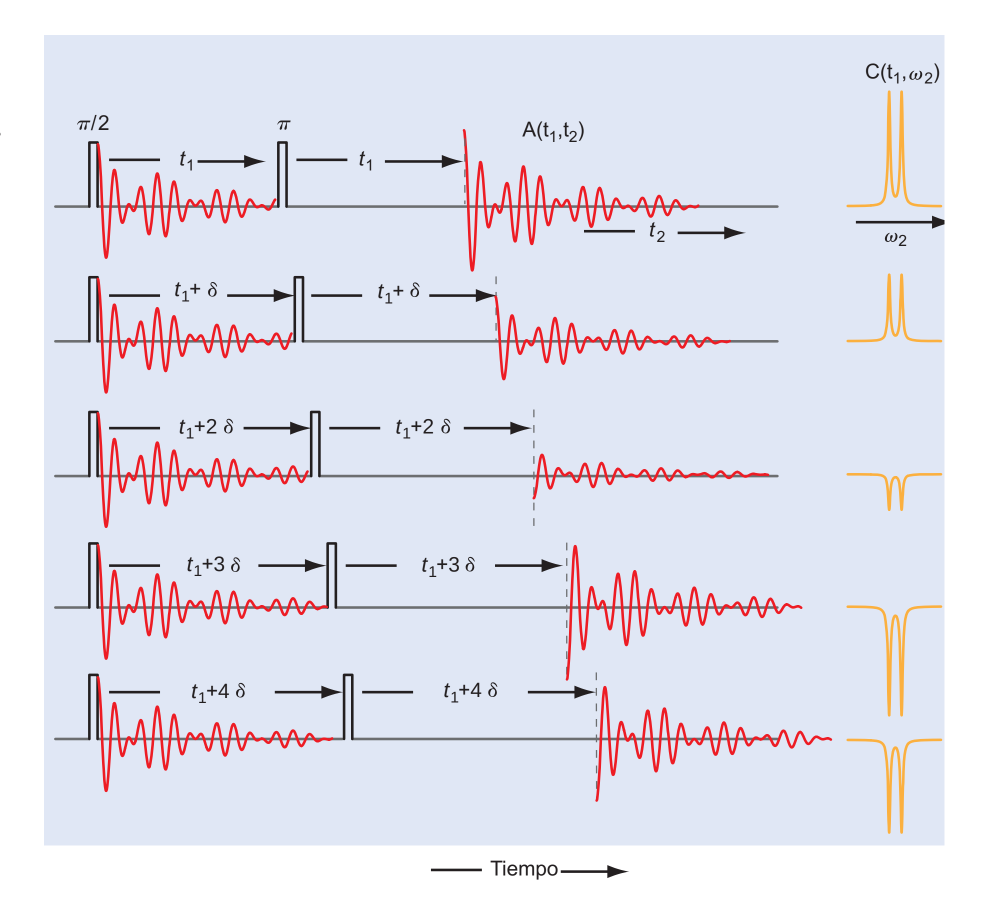


FIGURA 29.28
Una serie de experimentos RMN correspondientes a la secuencia de pulsos de la Figura 29.26, para diferentes valores de t_1 para dos espines acoplados con una única constante de acoplamiento J. se muestra en la parte derecha de la figura la señal de la transformada de Fourier $C(t_1, \omega_2)$ obtenida a partir de la transformación de Fourier de $A(t_1,t_2)$ con respecto a t_2.

¿Cómo se pueden determinar separadamente los valores de J_{12} y δ contenidos en el espectro de la Figura 29.25? En primer lugar, se llevan a cabo una serie de experimentos para diferentes valores de t_1. La evolución de $M_{x\text{-}y}$ en este intervalo de tiempo depende de J y δ. Las curvas de decaimiento de la inducciòn libre, $A(t_1, t_2)$, se obtienen en función de t_2 para cada valor de t_1. Nótese que los espines desplazados químicamente se reorientan a través del espín eco, en el cero de t_2. Por tanto, el valor de $A(t_1, t_2$ 5 $0)$ depende sólo de J y no de δ. Para tiempos $t_2 > 0$, la evolución de $M_{x\text{-}y}$ depende de nuevo de ambos J y δ. La serie de $A(t_1, t_2)$ se muestra en la Figura 29.28 en el intervalo de tiempo denotado por t_2. A continuación, se toma la transformada de Fourier de cada una de estas señales $A(t_1, t_2)$ con respecto a t_2 para obtener $C(t_1, \omega_2)$. El signo de $C(t_1, \omega_2)$ se determina por $A(t_1, t_2 = 0)$ y puede ser positivo o negativo. Cada uno de los $C(t_1, \omega_2)$ para valores dados de t_1 corresponde al doblete mostrado en la columna de más a la derecha de la Figura 29.28. Pese a que $C(t_1, \omega_2)$, en general, muestra varios picos, sólo se muestran dos con propósito ilustrativo. En la Figura 29.29 se muestra la dependencia de $C(t_1, \omega_2)$ con t_1.

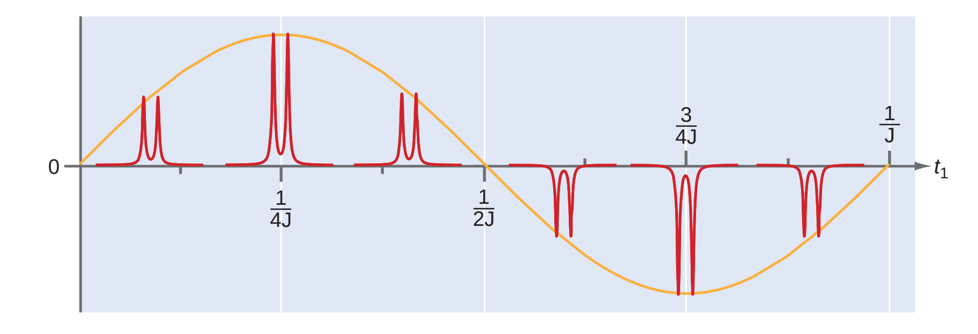


FIGURA 29.29
La función $C(t_1, \omega_2)$ para diferentes valores de t_1. La periodicidad con el tiempo, evidente en la figura, se puede expresar como una frecuencia, llevando a cabo una transformación de Fourier con respecto a t_1.

Se observa una variación periódica de C(t_1, ω_2), con el periodo T dado por $T = 1/J$ como se muestra en la Figura 29.29. Concluimos que C(t_1, ω_2) es una función periódica de amplitud modulada, cuyo periodo está determinado por la constante de acoplamiento J. La periodicidad con el tiempo se puede convertir a frecuencia por una posterior transformación de Fourier de C(t_1, ω_2), esta vez, con respecto al tiempo t_1, para dar la función G(ω_1, ω_2). Debido a que el experimento tiene dos frecuencias características, no se pueden usar para definir las dos dimensiones de la técnica 2D. La función G(ω_1, ω_2) está estrechamente relacionada con el espectro RMN 2D deseado. Como ya mostramos anterioremente, la transformación de Fourier con respecto a la frecuencia ω_1 nos permite extraer información a partir de la serie de datos de ambos δ y J_{12}, mientras la frecuencia ω_2 depende sólo de δ. Por tanto, se puede obtener independientemente la información sobre δ y J_{12}.

La dependencia de J_{12} se puede separar de C(t_1, ω_2) para obtener una función F(ω_1, ω_2) en la que ω_2 depende sólo de δ y ω_1 depende sólo de J_{12}. La función F(ω_1, ω_2) se denomina espectro 2D J-δ y se muestra como una gráfica de contorno en la Figura 29.30. Esta función tiene dos máximos según el eje ω_2 correspondiendo a los dos multipletes del espectro 1D de la Figura 29.25, que están separadas por δ. Para cada uno de los valores δ, se observarán picos adicionales según el eje ω_1, con un pico para cada miembro del multiplete. La separación medida permite determinar el valor de J_{12}. Como podemos ver en la figura, la secuencia del pulso de la Figura 29.26 permite obtener una separación clara entre los picos en el espectro 1D derivados de un desplazamiento químico y los derivados del acoplamiento espín-espín. Está claro que la información contenida en un espectro RMN-2D es mucho mayor que la del espectro 1D.

La potencia de la RMN-2D se ilustra, además, para estudios estructurales con otro ejemplo. Para este ejemplo, se usa una secuencia de pulso que revela el acoplamiento a través del enlace de los dos ^{1}H. Esta particular técnica 2D se llama COSY (un acrónimo de *CO*rrelated *S*pectroscop*Y*). Ilustramos la información que se puede obtener de un experimento COSY para una molécula de 1-bromobutano. El espectro RMN-1D de esta molécula se muestra en la Figura 29.31. Consta de cuatro picos con desdoblamientos multiplete. Sobre la base de la discusión de la Sección 29.5, las asignaciones de picos se pueden hacer considerando el efecto de la electronegatividad del átomo de Br sobre los diferentes átomos de carbono. El ^{1}H en el grupo CH_2 ligado a cada Br (d) genera un triplete, los del grupo CH_2 adyacente (c) generan un multiplete de cinco picos, los del grupo CH_2 (b) generan un multiplete de seis picos y los del grupo CH_3 terminal generan un triplete. Las áreas de los picos integrados cumplen la razón a:b:c:d 5 3:2:2:2. Estos son los resultados esperados sobre la base de la discusión de las Secciones 29.7 y 29.8.

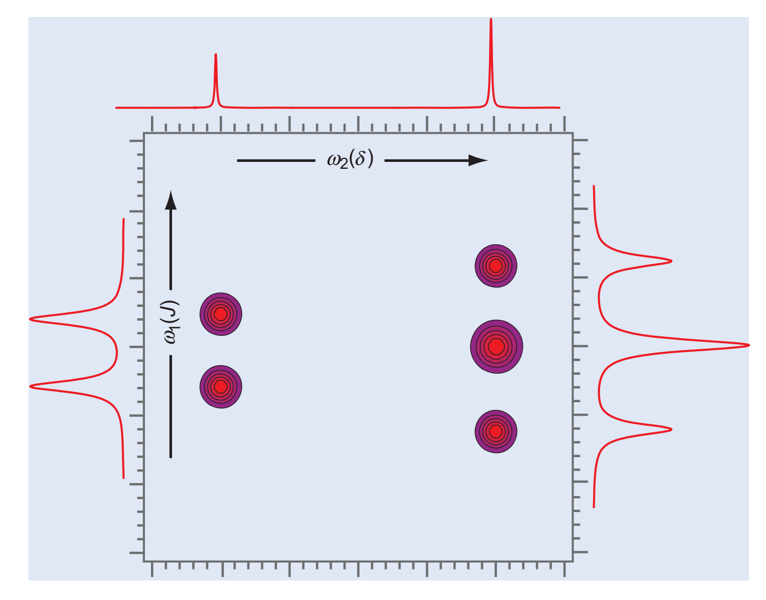


FIGURA 29.30
La función bidimensional F(ω_1, ω_2), corregida matemáticamente para separar δ y J sobre el eje ω_2, se visualiza como una gráfica de contorno. El barrido horizontal por encima del gráfico de contorno muestra la contribución δ a la curva RMN-1D y las dos gráficas verticales en ambas caras de la gráfica de contorno muestra la contribución del acoplamiento espín-espín a la curva RMN-1D de la Figura 29.25. [Publicada con permiso de Tom Pratum, University of Washington.]

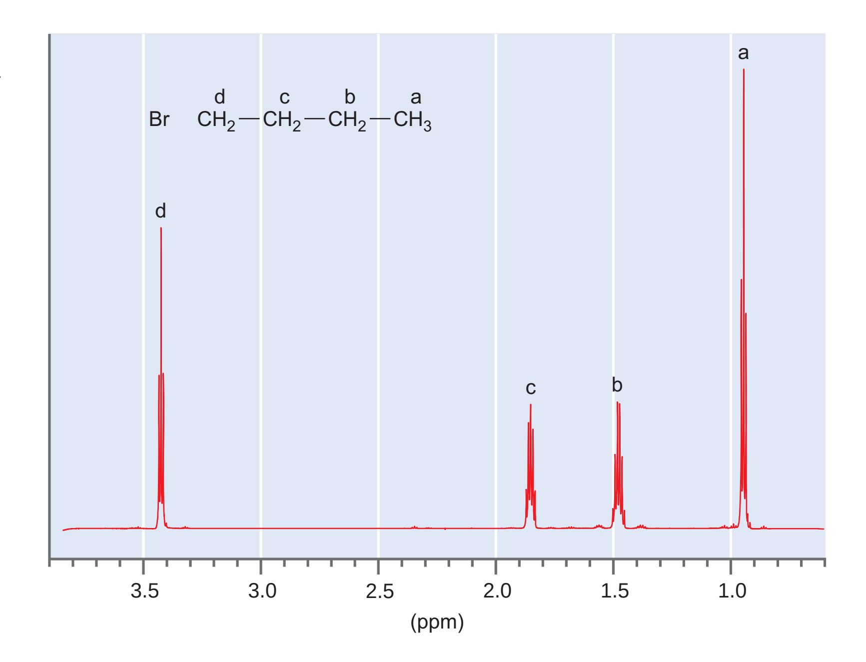


FIGURA 29.31
El espectro RMN-1D del 1-bromobutano. El desdoblamiento multiplete no se ve claramente por el gran intervalo de δ usado en la representación. Se indica la asignación de los picos individuales a espines ^{1}H equivalentes de la molécula. [Publicado con permiso de Tom Pratum, University of Washington.]

Hemos demostrado que la RMN-2D se puede usar para encontrar qué espines de ^{1}H están acoplados entre sí. Aplicando la secuencia de pulsos COS, el espectro RMN-2D se puede obtener en función de ω_1 y ω_2. Los resultados se muestran en la Figura 29.32 en forma de gráfica de contorno. El espectro 1D que se muestra en esta figura corresponde a la diagonal en la representación del espectro 2D. Se ven cuatro picos, correspondientes a diferentes valores δ. También vemos los picos y posiciones no diagonales que son simétricos con respecto a la diagonal. Esos picos identifican espines que están acoplados. La fuerza del acoplamiento se

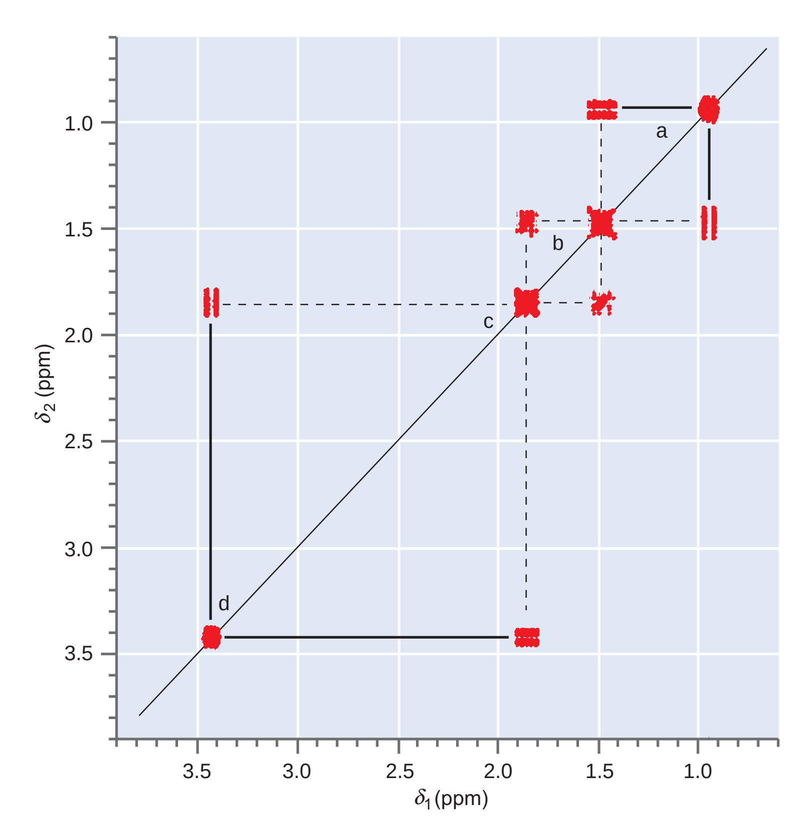


FIGURA 29.32
Los datos RMN-2D para el 1-bromobutano en forma de un gráfico de contorno. Las líneas de trazos indican el acoplamiento de una serie de espines a otros dos grupos. Las líneas sólidas indican el acoplamiento de una serie de espines a sólo un grupo. [Publicado con permiso de Tom Pratum, University of Washington.]

puede determinar a partir de la intensidad de cada pico. Podemos determinar que espines están acoplados por movimientos verticales y horizontales de los picos no diagonales, hasta que se alcanza la diagonal. Se ve que los espines (d) se acoplan con los espines (c), los espines (c) se acoplan con ambos espines (d) y (b), los espines (b) se acoplan con ambos espines (c) y (a), y los espines (a) se acoplan sólo con espines (b). Por tanto, el experimento COSY 2D nos permite determinar que espines se acoplan entre sí. Nótese que estos resultados son exactamente los que esperamos para el modelo estructural mostrado en la Figura 29.31, si el acoplamiento es inefectivo para los espines que están separados más de tres longitudes de enlace.

De nuevo, con propósitos pedagógicos hemos elegido analizar un sistema de espín único. Este experimento particular de RMN-2D no da más información que la que habríamos deducido del desdoblamiento multiplete observado. Sin embargo, para moléculas grandes con peso molecular de varios miles de daltons y muchos ^{1}H no equivalentes, el espectro COSY da información detallada del acoplamiento a través del enlace de ^{1}H químicamente no equivalentes.

Una discusión, basada clásicamente, del efecto de una secuencia de pulsos sobre una muestra conteniendo núcleos con espín activo, análogo al experimento espín-eco, no es adecuada para describir el experimento COSY. En textos avanzados se discute la descripción mecanocuántica de más alto nivel de este experimento. Una técnica análoga, llamada NOESY, da información sobre el acoplamiento a través del espacio de ^{1}H no equivalentes. Estas dos técnicas son un pequeño subconjunto de las muchas técnicas poderosas disponibles para los espectroscopistas de RMN. Debido a esta diversidad de experimentos realizables a través de diferentes secuencias de pulsos, la RMN-2D es una poderosa técnica para la determinación estructural de biomoléculas.

Vocabulario

acoplamiento espín–espín
ángulo mágico
anisotropía magnética
constante de acoplamiento
constante de apantallamiento
decaimiento de inducción libre
desdoblamiento multiplete
desfase
desplazamiento químico
ensanchamiento por movimiento
espectroscopía RMN con transformada de Fourier
factor nuclear
frecuencia de Larmor
giro del ángulo mágico
gradiente de campo magnético
imagen del desplazamiento químico
magnetización transversal
magnetón nuclear
momento magnético macroscópico
momento magnético nuclear
multiplete
núcleos magnéticamente equivalentes
núcleos químicamente equivalentes
polarización de espín
precesión
pulso $\pi/2$
razón giromagnética
relajación transversal
respuesta diamagnética
RMN bidimensional (RMN-2D)
RMN de imagen
secuencia de pulsos
sistema de referencia rotante
técnica de espín–eco
tiempo de relajación espín–espín T_2
tiempo de relajación espín–red T_1
transformada de Fourier
transición saturada
vector magnetización

Cuestiones sobre conceptos

C29.1 Redibujar la Figura 29.2 para espines β. ¿Cuál es la dirección de precesión de los espines para el momento magnético macroscópico?

C29.2 Explicar por qué son necesarios dos campos magnéticos, un campo estático y un campo de radiofrecuencias para llevar a cabo los experimentos RMN. ¿Por qué deben ser perpendiculares las direcciones de los dos campos?

C29.3 ¿Por qué inhomogeneidades del campo magnético, de sólo unas pocas partes por millón, plantean dificultades en los experimentos RMN?

C29.4 ¿Por qué es útil definir el desplazamiento químico relativo a un compuesto de referencia, como sigue?

$$\delta = 10^6 \frac{(\nu - \nu_{ref})}{\nu_{ref}}$$

C29.5 Ordene las moléculas CH_3I, CH_3Br, CH_3Cl y CH_3F en términos del desplazamiento químico creciente para el ^1H. Explique la respuesta.

C29.6 ¿Por qué los grupos vecinos dan lugar a un campo magnético inducido neto para un espín dado en una molécula en estado sólido, pero no para la misma molécula en disolución?

C29.7 Explique la diferencia en el mecanismo que da lugar al acoplamiento dipolo-dipolo a través del espacio y acoplamiento a través del enlace.

C29.8 ¿Por qué es independiente el desdoblamiento multiplete para espines acoplados, del campo magnético estático?

C29.9 ¿Por qué puede recuperarse en los experimentos de espín-eco la pérdida de señal resultante del desfase de espín causado por las inhomogeneidades del campo magnético ?

C29.10 ¿Por qué se reduce el tiempo de medida en los experimentos de RMN, usando las técnicas de la transformada de Fourier?

C29.11 ¿Por qué la RMN da lugar a contraste más alto en la imagen médica de tejidos blandos que las técnicas de rayos X?

Problemas

P29.1 Para una frecuencia fija del campo de radio frecuencias, ^1H, ^{13}C y ^{31}P están en resonancia aara diferentes valores del campo magnético estático. Calcule el valor de $\mathbf{B}_0$ para que estos núcleos estén en resonancia si el campo de frecuencias de radio tiene una frecuencia de 250 MHz.

P29.2 Calcule los valores propios de la energía de espín siendo $\psi_1 = \alpha(1)\alpha(2)$, $\psi_3 = \alpha(1)\beta(2)$ y $\psi_4 = \beta(1)\beta(2)$, las funciones de onda de la Ecuación (29.15) para espines no interactuantes.

P29.3 Un espectro a 250 MHz ^1H de un compuesto muestra dos picos. La frecuencia de un pico es 510 Hz mayor que la del compuesto de referencia (tetrametilsilano) y el segundo pico está a una frecuencia 280 Hz más baja que la del compuesto de referencia. ¿Qué desplazamiento químico se asignará a estos dos picos?

P29.4 Consideremos la corrección de primer orden de la energía de los espines interactuantes ilustrada en el Problema Ejemplo 29.3 para ψ_2. Calcule la corrección de energía para las funciones $\psi_1 = \alpha(1)\alpha(2)$, $\psi_2 = \beta(1)\alpha(2)$ y $\psi_4 = \beta(1)\beta(2)$. Demuestre que los resultados son consistentes con $\Delta E = m_1 m_2 h J_{12}$ con m_1 y $m_2 = +1/2$ para α y $-1/2$ para β.

P29.5 Usando los resultados de los problemas anteriores, demuestre que hay cuatro posibles transiciones entre los niveles de energía de dos espines interactuantes y que las frecuencias están dadas por

$$\nu_{12} = \frac{\gamma B(1-\sigma_1)}{2\pi} - \frac{J_{12}}{2}$$
$$\nu_{34} = \frac{\gamma B(1-\sigma_1)}{2\pi} + \frac{J_{12}}{2}$$
$$\nu_{13} = \frac{\gamma B(1-\sigma_2)}{2\pi} - \frac{J_{12}}{2}$$
$$\nu_{24} = \frac{\gamma B(1-\sigma_2)}{2\pi} + \frac{J_{12}}{2}$$

P29.6 Los operadores de espín nuclear se pueden representar en forma de matrices 2×2 y α y β se pueden representar como vectores columna en la forma

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ y } \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Dado que

$$\hat{I}_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{I}_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{I}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

y

$$\hat{I}^2 = \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 \begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{pmatrix}$$

demuestre que

$$\hat{I}^2\alpha = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2\alpha, \quad \hat{I}_z\alpha = +\frac{1}{2}\hbar\alpha, \quad \hat{I}^2\beta = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2\beta,$$

y $\hat{I}_z\beta = -\frac{1}{2}\hbar\beta$

P29.7 Usando la representación matricial de los operadores y las funciones propias de espín del Problema P29.6, demuestre que se obedecen las relaciones recogidas en la Ecuación (29.20).

P29.8 Prediga el número de picos ^1H desplazados químicamente y el desdoblamiento multiplete de cada pico que se observaría para el éter dietílico. Justifique la respuesta.

P29.9 Prediga el número de picos ^1H desplazados químicamente y el desdoblamiento multiplete de cada pico que se observaría para el bromoetano. Justifique la respuesta.

P29.10 Prediga el número de picos ^1H desplazados químicamente y el desdoblamiento multiplete de cada pico que se observaría para el 1-cloropropano. Justifique la respuesta.

P29.11 Prediga el número de picos ^{1}H desplazados químicamente y el desdoblamiento multiplete de cada pico que se observaría para el 1,1,2-tricloroetano. Justifique la respuesta.

P29.12 Prediga el número de picos ^{1}H desplazados químicamente y el desdoblamiento multiplete de cada pico que se observaría para el 1,1,1,2-tetracloroetano. Justifique la respuesta.

P29.13 Predeiga el número de picos ^{1}H desplazados químicamente y el desdoblamiento multiplete de cada pico que se observaría para el 1,1,2,2-tetracloroetano. Justifique la respuesta.

P29.14 Prediga el número de picos ^{1}H desplazados químicamente y el desdoblamiento multiplete de cada pico que se observaría para el nitrometano. Justifique la respuesta.

P29.15 Prediga el número de picos ^{1}H desplazados químicamente y el desdoblamiento multiplete de cada pico que se observaría para el nitroetano. Justifique la respuesta.

CAPÍTULO 30

Probabilidad

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

El concepto de probabilidad es central en muchas áreas de la Química. La caracterización de grandes conjuntos de moléculas, desde las observaciones experimentales a las descripciones teóricas, descansa en conceptos de estadística y probabilidad. Dada la utilidad de estos conceptos en Química, se presentan en este capitulo las ideas centrales de la teoría de la probabilidad, incluyendo permutaciones, configuraciones y funciones de distribuición de probabilidad. ■

30.1 ¿Por qué probabilidad?

En este punto de nuestra exploración de la Química Física, se introducen dos perspectivas límites de la materia. Una perspectiva es el punto de vista microscópico de la Mecánica Cuántica, en la que la materia se describe a través de un análisis detallado de sus componentes atómicas y moleculares. Esta aproximación es elegante en sus detalles y triunfó al describir muchas observaciones experimentales que escapaban a las descripciones clásicas de la materia. Por ejemplo, la observación de la emisión discreta del átomo de hidrógeno sólo se puede explicar usando la teoría cuántica. Tanto éxito supuso esta aproximación que se ha instaladao como uno de los grandes logros del siglo XX y las ramificaciones de la perspectiva cuántica continúan siendo exploradas.

Dado el éxito de la teoría cuántica al describir aspectos de la naturaleza, más allá del alcance de la Mecáncia Clásica, se podría intentar algo para despedirse de las descripciones clásicas de la materia, tales como la Termodinámica, por irrelevantes; sin embargo, no es este el caso. La perspectiva macroscópica inherente a la Termodinámica es extremadamente potente en su capacidad de predecir el resultado de los eventos químicos. La Termodinámica implica numerosas relaciones entre observables macroscópicos y relaciona medidas experimentales de las propiedades macroscópicas con las predicciones del comportamiento químico. Quizás el aspecto más impresionante de la Termodinámica es su capacidad de predecir la espontaneidad de las reacciones. Mediante la simple consideración de la diferencia de energía de Gibbs o Helmholtz entre reactantes y productos, es posible establecer con certeza si una reacción ocurrirá espontáneamente. Aún aceptando que tiene una utilidad predictiva impresionante, la Termodinámica ofrece poca ayuda cuando se quiere conocer no sólo si una reacción ocurrirá, sino por qué ocurre la reacción. ¿Cuáles son los detalles moleculares que dan lugar a la energía de Gibbs, y por qué varía esta cantidad de unas especies a las siguientes? Desgraciadamente, las respuestas a estas cuestiones están más allá de los límites descriptivos de la Termodinámica. ¿Pueden usarse las descripciones moleculares detalladas proporcionadas por la Mecánica Cuántica para formular una respuesta a estas cuestiones? Este tipo de aproximación demanda que converja la perspectiva cuántica con la termodinámica, y la unión de estas perspectivas es lo que se desarrolla en los próximos cuatro capitulos.

La Mecánica Estadística proporciona una metodología que permite la traslación de las propiedades microscópicas de la materia al comportamiento macroscópico. En esta aproximación, un sistema termodinámica se describe como una colección de unidades más pequeñas, una reducción de escala que se puede tomar a nivel atómico o molecular. Partiendo de la perspectiva microscópica, la Mecánica Estadística permite tomar las descripciones cuánticas detalladas de los átomos o las moléculas y determinar las correspondientes propiedades termodinámicas. Por ejemplo, consideremos un sistema que consta de 1 mol de HCl gaseoso. Podemos hacer uso de nuestro conocimiento de la energética cuántica de HCl y usar esta información, en combinación con la Mecánica Estadística, para determinar las propiedades termodinámicas del sistema, tales como la energía interna, capacidad calorífica, entropía y otras propiedades descritas anteriormente en este libro.

Pero permanece la cuestión de cómo de práctico será este puente estadístico. La tarea manual es considerar un único átomo o molécula y escalar esta perspectiva hasta conjuntos del orden de ¡10^{23}! Tal aproximación necesita una descripción cuantitativa de la Química como una colección de eventos u observables, una tarea realizado mediante la teoría de la probabilidad. Por tanto, se requieren las herramientas matemáticas de la teoría de la probabilidad antes de proceder con un desarrollo estadístico. La probabilidad es un concepto de utilidad central en la discusión de los sistemas químicos; y las herramientas matemáticas desarrolladas en esta sección encontrarán amplia aplicación en los capitulos subsecuentes.

30.2 Teoría de probabilidad básica

La teoría de la probabilidad se desarrolló inicialmente a finales de 1600, como formalismo matemático para describir los juegos de azar. Consistentemente con los orígenes en este campo, la mayoría de los ejemplos ilustrativos empleados en este capitulo implican los juegos de azar. Ocupando un puesto central en la teoría de la probabilidad están las **variables**, o cantidades que pueden cambiar de valor a través del curso de un experimento o serie de eventos. Un ejemplo simple es el resultado de un lanzamiento de moneda y la variable es el lado de la moneda observado después del lanzamiento de la moneda. La variable puede suponer uno de dos valores —cara o cruz— y el valor de la variable puede cambiar de una moneda lanzada a la siguiente. Las variables se pueden repartir en dos categorías: variables discretas y variables continuas.

Las **variables discretas** tienen solamente un número limitado de valores específicos. El resultado de un lanzamiento de moneda es un ejemplo excelente de una variable discreta en la que el resultado del lanzamiento puede tomar sólo uno de dos valores: cara o cruz. Como otro ejemplo, imaginemos una clase con 100 escritorios, cada uno de los cuales está numerado. Si definimos la variable número de silla como el número de cada silla, entonces esta variable puede tener valores en el intervalo de 1 a 100 con valores enteros. Los valores posibles que una variable puede tener se llaman colectivamente el **espacio muestral** de la variable. En el ejemplo de la silla, el espacio muestral es igual a la colección de enteros de 1 a 100, esto es, $\{1, 2, 3, \ldots, 100\}$.

Las **variables continuas** pueden tener cualquier valor entre unos límites. Por ejemplo, la variable X que puede tener cualquier valor en el rango de $1 \le X \le 100$. La Termodinámica proporciona otro ejemplo bien conocido de variable continua: la tempertura. La escala de temperatura absoluta se extiende de 0 K a infinito, con la variable temperatura capaz de tomar cualquier valor entre estos dos límites. Para las variables continuas, se define el espacio muestral mediante los límites de la variable.

El tratamiento de la probabilidad difiere dependiendo de si la variable de interés es discreta o continua. La probabilidad para las variables discretas es matemáticamente más simple de describir; por tanto, tratamos el caso discreto primeramente y más tarde generalizaremos al caso continuo en la Sección 30.5.

Una vez que se ha definido una variable y su espacio muestral, la cuestión es en qué extensión la variable tomará un valor dado del espacio muestral. En otras palabras, estamos interesados en la **probabilidad** de que la variable tome un cierto valor. Imaginemos una lotería en la que las bolas numeradas de 1 a 50 se mezclan al azar en el interior de una máquina, y se selecciona una única bola. ¿Cuál es la probabilidad de que la bola escogida tenga el valor uno (1)? Si las probabilidades de seleccionar cualquier bola son idénticas, entonces la probabilidad de seleccionar (1) es, simplemente 1/50. ¿Esto significa que obtenemos (1) sólo una vez cada 50 selecciones? Consideremos

cada selección de bola como un experimento individual, y después de cada experimento la bola seleccionada se devuelve a la máquina y se lleva a cabo otro experimento. La probabilidad de seleccionar (1) en cualquier experimento es 1/50, pero si el resultado de cada experimento es independiente de los otros resultados, entonces no es inconcebible que (1) no se seleccione tras 50 ensayos, o que (1) se obtenga más de una vez. Sin embargo, si el experimento se lleva a cabo muchas veces, el resultado final será que el número de (1) es 1/50-avo del número total de ensayos. Este ejemplo simple ilustra un punto muy importante: la probabilidad de que la variable tome un valor dado se determina a partir de un número infinito de experimentos. Como científicos, no somos capaces de llevar a cabo un número infinito de experimentos; por tanto, se hace una extrapolación de las probabiliaddes a situaciones que implican un número limitado de experimentos con la comprensión de que las probabilidades proporcionan una esperanza aproximada de un resultado experimental.

En el ejemplo de la lotería, la probabilidad de seleccionar cualquier bola es 1/50. Debido a que hay 50 bolas en total, la suma de las probabilidades de selección de cada bola individual debe ser igual a 1. Consideremos una variable, X, para la que el espacio muestral consiste en M valores denotados como $\{x_1, x_2, \ldots, x_M\}$. La probabilidad de que la variable X tome uno de estos valores (p_i) es:

$$0 \le p_i \le 1 \tag{30.1}$$

donde el subíndice indica uno de los valores contenidos en el espacio ($i = 1, 2, \ldots, M$). Además, X debe tomar algún valor de la muestra en un experimento dado, dictando que la suma de probabilidades sea igual a la unidad:

$$p_1 + p_2 + \ldots + p_M = \sum_{i=1}^{M} p_i = 1 \tag{30.2}$$

En la Ecuación (30.2), la suma de probabilidades se ha indicado mediante el signo sumatorio, con los límites del sumatorio indicando que la suma se toma sobre el espacio muestral completo, desde $i = 1$ a M. La combinación del espacio muestral, $S = \{x_1, x_2, \ldots, x_M\}$ y las correspondientes probabilidades, $P = \{p_1, p_2, \ldots, p_M\}$, se conoce como **modelo de probabilidad** del experimento.

PROBLEMA EJEMPLO 30.1

¿Cuál es el modelo de probabilidad para el experimento de la lotería descrito en el texto precedente?

Solución

El valor de la bola que se recupera en cada experimento individual es la variable de interés y puede tomar los valores enteros de 1 a 50. Por tanto, el espacio muestral es

$$S = \{1, 2, 3, \ldots, 50\}.$$

Si la probabiliad de recuperar cualquier bola individual es idéntica, y hay 50 bolas en total, entonces las probabilidades están dadas por

$$P = \{p_1, p_2, \ldots, p_{50}\} \text{ con todos los } p_{\mathrm{i}} = 1/50$$

Finalmente, hacemos notar que la suma de todas las probabilidades es igual a 1:

$$p_{total} = \sum_{i=1}^{50} p_i = \left(\frac{1}{50}\right)_1 + \left(\frac{1}{50}\right)_2 + \ldots + \left(\frac{1}{50}\right)_{50} = 1$$

La discusión precedente describe la probabilidad asociada a un único experimento; sin embargo, hay veces en las que uno está más interesado en la probablidad asociada a un resultado dado en una serie de experimentos, esto es, la probabilidad del evento. Por ejemplo, imaginemos el lanzamiento de una moneda cuatro veces. ¿Cuál es la proba-

bilidad de que se observen al menos dos caras? Todos los resultados posibles de esta serie de experimentos se muestran en la Figura 30.1. De los 16 potenciales resultados, 11 tienen, al menos, dos caras. Por tanto, la probabilidad de obtener al menos dos caras después de lanzar una moneda cuatro veces es 11/16, esto es, el número de resultados de interés dividido por el número total de resultados.

Sea el espacio muestral asociado a una variable particular S, con $S = \{s_1, s_2, \ldots, s_N\}$, y sea P_E la probabilidad de que el resultado de un evento de interés sea E. Finalmente, hay j valores en S correspondientes al resultado de interés. Si las probabilidades de observar cualquier valor individual son idénticas, entonces P_E viene dada por

$$P_E = \frac{1}{N} + \frac{1}{N} + \ldots + \frac{1}{N} = \frac{j}{N} \tag{30.3}$$

Esta expresión establece que la probabilidad de que se dé el resultado del evento de interés es igual a la suma de las probabilidades de cada valor individual en el espacio muestral correspondiente al resultado deseado. Alternativamente, si hay N valores en el espacio muestral, y E de estos valores corresponden al evento de interés, entonces

$$P_E = \frac{E}{N} \tag{30.4}$$

PROBLEMA EJEMPLO 30.2

¿Cuál es la probabilidad de seleccionar un corazón en una baraja estándar de 52 cartas?

Solución

En una baraja de cartas estándar, cada serie tiene 13 cartas y hay cuatro series en total (corazones, picas, tréboles y diamantes). El espacio muestral consta de 52 cartas, de las cuales 13 corresponden al evento de interés (selección de un corazón). Por tanto,

$$P_E = \frac{E}{N} = \frac{13}{52} = \frac{1}{4}$$

30.2.1 El principio enumerador fundamental

En los ejemplos precedentes, el número de resultados que un evento dado puede presentar se determina contando. Esta aproximación es razonable cuando se trata con pocos experimentos, pero ¿qué ocurre si lanzamos una moneda 50 veces y estamos interesados en la probabilidad de que salga cara 20 veces de los 50 lanzamientos? Claramente, escribir todos los posibles resultados y contarlos es un proceso largo y tedioso.

Un método más eficiente con el que determinar el número de disposiciones se ilustra en el siguiente ejemplo. Imagínese que es el instructor de una clase que consta de 30

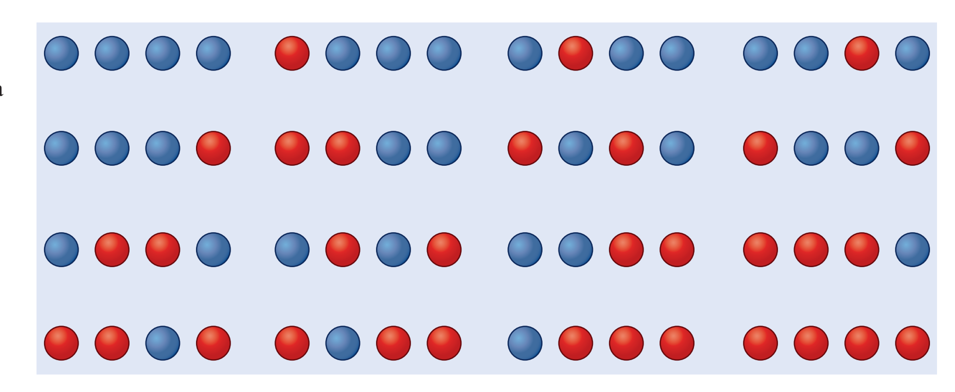


FIGURA 30.1
Resultados posibles tras lanzar una moneda cuatro veces. El rojo significa cara y el azul significa cruz.

estudiantes y necesita reunirlos en una fila. ¿Cuántas disposiciones de los estudiantes son posibles? Hay 30 posibilidades para la selección del primer estudiante en la fila, 29 posibilidades para el segundo, y así sucesivamente hasta el último estudiante a situar en la fila. Si las probabilidades de poner cualquier estudiante son iguales, entonces el número total de formas de disponer a los estudiantes (W) es

$$W = (30)(29)(28)...(2)(1) = 30! = 2.65 \times 10^{32}$$

El símbolo de exclamación (!) en esta expresión se refiere como factorial, indicando con n! el producto desde 1 a n. El resultado precedente en su forma más general se conoce como **principio enumerador fundamental**.

PRINCIPIO ENUMERADOR FUNDAMENTAL: Para una serie de manipulaciones $\{M_1, M_2 \dots , M_j\}$ teniendo n_i formas de completar cada manipulación $\{n_1, n_2, \dots , n_j\}$, el número total de formas de llevar a cabo la serie entera de manipulaciones ($Total_M$) es el producto del número de formas de llevar a cabo cada manipulación bajo la suposición de que las formas son independientes:

$$Total_M = (n_1)(n_2)...(n_j) \tag{30.5}$$

PROBLEMA EJEMPLO 30.3

¿Cuántas disposiciones de cinco cartas son posibles en una baraja estándar de 52 cartas?

Solución

Empleando el principio contador fundamental, cada manipulación es una carta que tenemos en la mano. Por tanto, son posibles cinco manipulaciones. Hay 52 posibles cartas que podemos recibir como nuestra primera carta, o 52 formas de completar la primera manipulación ($n_1 = 52$). A continuación, hay 51 cartas posibles que podríamos recibir como segunda carta en nuestra mano, o 51 formas de completar la segunda manipulación ($n_2 = 51$). Siguiendo esta lógica:

$$\begin{aligned} Total_M &= (n_1)(n_2)(n_3)(n_4)(n_5) \\ &= (52)(51)(50)(49)(48) = 311{,}875{,}200 \end{aligned}$$

PROBLEMA EJEMPLO 30.4

En la Sección 21.8 se discutieron los posibles estados de espín para el primer estado excitado de He con la configuración electrónica $1s^1 2s^1$. Usando el principio contador fundamental, ¿cuántos posibles estados de espín se esperan para este primer estado excitado?

Solución

Como los electrones están en diferentes orbitales, no tienen el espín apareado. Por tanto, hay dos elecciones posibles para el estado de espín del primer electrón y dos posibilidades para el estado de espín del segundo electrón, de forma que

$$Total_M = (n_1)(n_2) = (2)(2) = 4$$

30.2.2 Permutaciones

En el ejemplo de una clase con 30 estudiantes, encontramos que hay 30! formas diferentes de disponer a los estudiantes en una fila, o 30! **permutaciones**. El número total de objetos que se disponen es conocido como orden de la permutación, y se denota por n, de

modo que hay un total de $n!$ permutaciones de n objetos. Hemos supuesto que se usa la serie entera de n objetos, pero ¿cuántas permutaciones son posibles si solamente se emplea una subserie de objetos al construir la permutación? Si $P(n,j)$ representa el número de permutaciones posible, usando una subserie de j objetos del grupo total de n; $P(n,j)$ es igual a

$$P(n, j) = n(n-1)(n-2)...(n-j+1) \tag{30.6}$$

La Ecuación (30.6) se puede reescribir haciendo notar que:

$$n(n-1)...(n-j+1) = \frac{n(n-1)...(1)}{(n-j)(n-j-1)...(1)} = \frac{n!}{(n-j)!} \tag{30.7}$$

Por tanto, $P(n,j)$ está dado por la siguiente relación:

$$P(n, j) = \frac{n!}{(n-j)!} \tag{30.8}$$

PROBLEMA EJEMPLO 30.5

El entrenador del equipo de baloncesto tiene 12 jugadores en la lista, pero sólo pueden jugar 5 jugadores simultáneamente. ¿Cuántos conjuntos ordenados de 5 jugadores son posibles usando la lista de 12 jugadores?

Solución

En este problema el orden de la permutación (n) es 12, y el subconjunto (j) es 5, tal que

$$P(n, j) = P(12,5) = \frac{12!}{(12-5)!} = 95,040$$

30.2.3 Configuraciones

En la Sección previa discutimos el número de disposiciones ordenadas o permutaciones posibles, usando un número dado de objetos. Sin embargo, muchas veces estamos interesados en el número de disposiciones desordenadas que son posibles. El ejemplo del equipo de baloncesto del Problema Ejemplo 30.5 es una excelente ilustración de este punto. En un juego de baloncesto, el entrenador está, generalmente, más interesado en qué cinco jugadores están en el juego en un momento dado en lugar del orden en el que entran en el juego. Una disposición desordenada de objetos se refiere como una **configuración**. De modo similar a las permutaciones, las configuraciones también se pueden construir usando todos los objetos del conjunto que se manipula (n), o solamente un subconjunto de objetos de tamaño j. Nos referiremos a las configuraciones usando la nomenclatura $C(n,j)$.

Para un ejemplo conceptual de configuraciones, consideremos las cuatro bolas de colores mostradas en la Figura 30.2. ¿Cuántas configuraciones de tres pelotas y permutaciones asociadas se pueden hacer usando estas bolas? Las posibilidades se ilustran en la figura. Nótese que una configuración es simplemente una colección de bolas de tres colores, y que una permutación corresponde a una disposición ordenada de esas mismas bolas, tales que cada configuración tiene seis permutaciones asociadas. Se puede usar esta observación para desarrollar la siguiente relación entre configuraciones y permutaciones:

$$C(n, j) = \frac{P(n, j)}{j!}$$

donde $C(n,j)$ es el número de configuraciones que son posibles usando un subconjunto de j objetos de un número total de n objetos. Sustituyendo la definición de $P(n,j)$ de la Ecuación (30.8) en la expresión precedente, resulta la siguiente relación:

$$C(n, j) = \frac{P(n, j)}{j!} = \frac{n!}{j!(n-j)!} \tag{30.9}$$

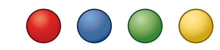


FIGURA 30.2
Ilustración de las configuraciones y permutaciones usando cuatro bolas coloreadas. La columna de la parte izquierda presenta las cuatro posibles configuraciones de tres colores, y la columna de la derecha presenta las seis permutaciones correspondientes a cada configuración.

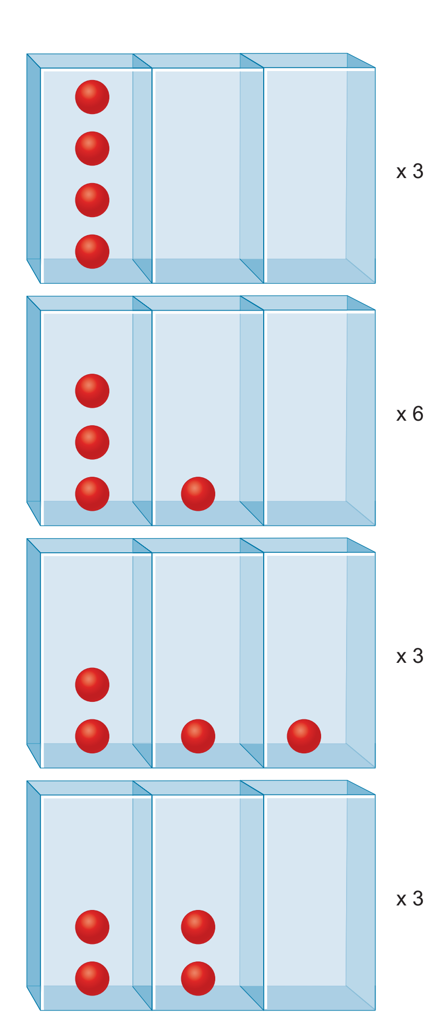


FIGURA 30.3
Las configuraciones asociadas con la disposición de cuatro partículas idénticas (bolas rojas) en tres estados (rectángulos). El número de permutaciones asociadas a cada configuración está dado por los numerales a la derecha de cada configuración.

PROBLEMA EJEMPLO 30.6

Si usted juega a las cartas con una baraja estándar de 52 cartas, ¿cuántas posibles combinaciones de 5 cartas o “manos” hay?

Solución

Cada “mano” de 5 cartas es una configuración o subconjunto de la baraja de 52 cartas. Por tanto, $n = 52, j = 5$ y

$$C(n, j) = C(52,5) = \frac{52!}{5!(52-5)!} = \frac{52!}{(5!)(47!)} = 2{,}598{,}960$$

Este resultado contrasta con las 311,875,200 permutaciones obtenidas en el Problema Ejemplo 30.3. Generalmente, los jugadores de cartas están interesados en qué cinco cartas están en su posesión, y no en el orden en el que le han llegado.

30.2.4 Un ejemplo de enumeración: bosones y fermiones (avanzado)

Los conceptos de permutación y configuracion son extremadamente importantes en el siguiente Capítulo, pero vamos a introducir un problema de simple conteo aquí, para demostrar la conexión entre la teoría de la probabilidad y la Química. Consideremos la siguiente cuestión: ¿de cuántas formas pueden disponerse un conjunto de n partículas indistinguibles en x estados igualmente accesibles, cada estado es capaz de albergar cualquier número de partículas? Este problema de conteo se encuentra cuando se describen las partículas conocidas como **bosones**, en los que múltiples partículas pueden ocupar el mismo estado. Los fotones y las partículas de espín entero, tales como ^{4}He son bosones, y estas partículas siguen la **estadística de Bose–Einstein**. Para describir la disposición de tales partículas sobre la colección de estados, primeramente consideremos un ejemplo manejable consistente en cuatro partículas y tres estados, como se ilustra en la Figura 30.3. En la figura, cada partícula se muestra como un círculo rojo, y los tres estados se muestran como rectángulos. Las cuatro posibles configuraciones tienen una colección asociada de permutaciones dadas por los numerales de la parte derecha de cada configuración. Por ejemplo, la segunda configu-

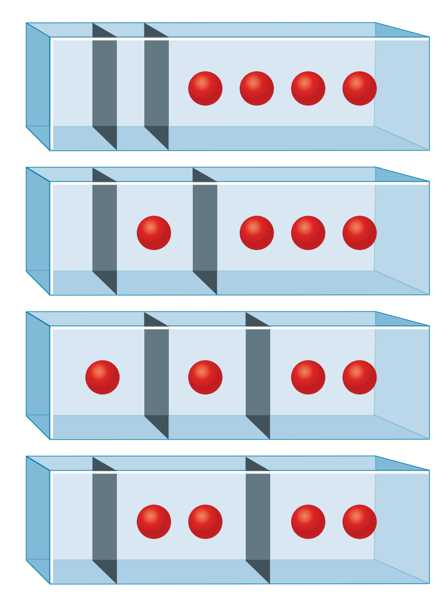


FIGURA 30.4
Segundo modelo para la disposición de cuatro partículas / tres estados, descrito en la Figura 30.3. En este modelo, los estados corresponden a las regiones dentro de un único rectángulo creado mediante las paredes movibles (rectángulos negros).

ración con tres partículas en un estado, una en un segundo estado y ninguna en el tercer estado tiene seis permutaciones asociadas. El número total de posibles disposiciones es igual al número total de permutaciones, 15 en este ejemplo.

Otra forma de visualizar las posibles configuraciones en este ejemplo se muestra en la Figura 30.4. Aquí, las partículas están confinadas en una única caja con dos paredes movibles permitiendo tres particiones separadas. La figura muestra que hay de nuevo cuatro configuraciones posibles, idéntico al resultado mostrado en la Figura 30.3. La ventaja de esta descripción es que podemos visualizar este problema contando el número de permutaciones asociadas a una colección de seis objetos indistinguibles: cuatro partículas y dos paredes movibles. Para un número de estados dado, x, habrán $x-1$ paredes movibles. Combinando las paredes con las n partículas, el número total de permutaciones es

$$P_{BE} = \frac{(n+x-1)!}{n!(x-1)!} \tag{30.10}$$

El subíndice BE indica Bose–Einstein, reflejando el hecho de que lo que estamos discutiendo son bosones. Empleando la Ecuación (30.10) en nuestro ejemplo ilustrativo con $n = 4$ y $x = 3$, $P_{BE} = 15$ consistente con el resultado del simple conteo del número de configuraciones. Este resultado se puede comprender usando los conceptos de probabilidad introducidos en este punto. Específicamente, el número total de objetos que se están manipulado es $n + x - 1$ correspondientes a $(n + x - 1)!$ permutaciones si las partículas y las paredes fueran distinguibles. Para dar cuenta del hecho de que las partículas y paredes son indistinguibles, dividimos por $n!$ y $(x - 1)!$ resultando la expresión final de P_{BE}.

El segundo tipo de partículas son **fermiones**, que son especies de espín no entero, tales como los electrones o ^{3}He. En una colección de fermiones, cada partícula tiene una serie única de números cuánticos de modo que dos partículas no ocupan el mismo estado. Los fermiones siguen la **estadística de Fermi–Dirac**. Supongamos que tenemos n fermiones para distribuir en x estados. ¿Cuántas posibles permutaciones hay? Tenemos x elecciones posibles para situar la primera partícula, $x - 1$ para la segunda, y así sucesivamente, de forma que el número total de disposiciones de estados está dado por

$$x(x-1)(x-2)\cdots(x-n+1) = \frac{x!}{(x-n)!}$$

Sin embargo, como en el ejemplo de los bosones, las partículas son indistinguibles, requiriendo que dividamos la expresión de arriba por $n!$ resultando

$$P_{FD} = \frac{x!}{n!(x-n)!} \tag{30.11}$$

Ya hemos encontrado esta cuantificación en el problema del Capítulo 21 cuando discutimos los símbolos de los términos, como ilustra el Problema Ejemplo 30.7.

PROBLEMA EJEMPLO 30.7

¿Cuántos estados cuánticos son posibles para un átomo de carbono en la configuración $1s^2 2s^2 2p^2$?

Solución

Solamente los dos electrones de los orbitales p contribuyen a definir el número de estados, de forma que $n = 2$. Además, hay tres orbitales p y dos posibles orientaciones de espín en cada orbital, de forma que $x = 6$. Por tanto, el número total de estados cuánticos, o disposiciones de permutaciones, es

$$P_{FD} = \frac{x!}{n!(x-n)!} = \frac{6!}{2!(4!)} = 15$$

30.2.5 Probabilidades binomiales

La probabilidad de que ocurra un evento, *E,* de entre un número total de posibles resultados, *N*, se representa por P_E en la Ecuación (30.4). También podemos definir el **complemento** de P_E como la probabilidad de los resultados distintos del asociado al evento de interés, y denotamos esta cantidad por P_{EC}. Con esta definición, P_E y P_{EC} están relacionadas como sigue:

$$P_E + P_{EC} = 1 \tag{30.12}$$

La Ecuación (30.12) establece que la probabilidad de que ocurra el evento de interés combinada con la de que el evento no ocurra debe ser igual a la unidad, y proporciona una definición para experimentos conocidos como **ensayos de Bernoulli**. En tales ensayos, el resultado de un experimento dado será éxito (es decir, el resultado de interés) o fallo (es decir, no es el resultado de interés). El lanzamiento de una moneda es un ensayo en el que el resultado "cara" se puede considerar un éxito y "cruz" un fallo (o viceversa). Una colección de ensayos de Bernoulli se conoce como **experimento binomial** y estos simples experimentos proporcionan un marco adecuado en el que explorar las distribuciones de probabilidad. Es crítico hacer notar que en el experimento, el resultado de cada ensayo es independiente del resultado de cualquier otro ensayo. Consideremos un experimento binomial en el que una moneda se lanza cuatro veces y se formula esta pregunta: "¿Cuál es la probabilidad de obtener siempre caras (o un resultado éxito)?" Debido a que la probabilidad de éxito para cada ensayo es 1/2, la probabilidad total es el producto de las probabilidades de éxito en cada ensayo:

$$P_E = \left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{16}$$

Nótese que esta es la respuesta que obtendríamos considerando todas las posibles configuraciones obtenidas cuando se lanza al aire una moneda cuatro veces, como ilustra la Figura 30.1.

En una serie de ensayos de Bernoulli en los que la probabilidad de éxito para un único ensayo es P_E, la probabilidad de obtener *j* éxitos en una prueba que consta de *n* ensayos está dado por

$$P(j) = C(n, j)(P_E)^j (1 - P_E)^{n-j} \tag{30.13}$$

El término $(P_E)^j$ en la expresión precedente es el producto de probabilidades de los *j* ensayos con éxito. Debido a que se llevan a cabo *n* ensayos en total, $(n - j)$ ensayos deben tener fallo, y la probabilidadan de que ocurran estos ensayos está dada por $(1 - P_E)^{n-j}$. Pero ¿por qué el número total de configuraciones es el que aparece en la Ecuación (30.13)? La respuesta a esta cuestión está ligada a la diferencia entre permutaciones y configuraciones. De nuevo, consideremos una serie de cuatro lanzamientos de monedas, donde el resultado de interés es la permutación exacta {Cara, Cruz, Cruz, Cara}. Si cara es un ensayo con éxito que ocurre con probabilidad P_E, tentonces la probabilidad de observar esta permutación es

$$P = (P_E)(1 - P_E)(1 - P_E)(P_E) = (P_E)^2(1 - P_E)^2 = \left(\frac{1}{2}\right)^2\left(\frac{1}{2}\right)^2 = \frac{1}{16} \tag{30.14}$$

pero esta es también la probabilidad de observar {Cara, Cara, Cara, Cara}. Es decir, es equivalente la probabilidad de observar un orden específico de resultados del ensayo, o una simple permutación. Si el resultado de interés es dos ensayos con éxito, que pueden ocurrir en cualquier orden, entonces deben sumarse las probabilidades de todas las posibles permutaciones correspondientes a dos ensayos con éxito, y esto se lleva a cabo con la inclusión de $C(n, j)$ en la Ecuación (30.13).

PROBLEMA EJEMPLO 30.8

Imaginemos el lanzamiento de una moneda 50 veces. ¿Cuáles son las probabilidades de obtener caras 10 veces (es decir, 10 experimentos con éxito) y 25 veces?

Solución

El ensayo de interés consta de 50 experimentos separados; por tanto, $n = 50$. Primero consideramos el caso de 25 experimentos con éxito, donde $j = 25$. La probabilidad (P_{25}) es

$$P_{25} = C(n, j)(P_E)^j (1 - P_E)^{n-j}$$
$$= C(50, 25)(P_E)^{25}(1 - P_E)^{25}$$
$$= \left(\frac{50!}{(25!)(25!)}\right)\left(\frac{1}{2}\right)^{25}\left(\frac{1}{2}\right)^{25} = (1.26 \times 10^{14})(8.88 \times 10^{-16}) = 0.11$$

Llevando a cabo los mismos pasos para el caso en el que $j = 10$, obtenemos que

$$P_{10} = C(n, j)(P_E)^j (1 - P_E)^{n-j}$$
$$= C(50, 10)(P_E)^{10}(1 - P_E)^{40}$$
$$= \left(\frac{50!}{(10!)(40!)}\right)\left(\frac{1}{2}\right)^{10}\left(\frac{1}{2}\right)^{40} = (1.03 \times 10^{10})(8.88 \times 10^{-16}) = 9.1 \times 10^{-6}$$

30.3 Aproximación de Stirling

Cuando calculamos $P(n, j)$ y $C(n, j)$, es necesario evaluar cantidades factoriales. En los ejemplos encontrados hasta ahora, n y j eran suficientemente pequeños para que estas cantidades se evaluaran con una calculadora. Sin embargo, esta aproximación para evaluar las cantidades factoriales está limitada a números relativamente pequeños. Por ejemplo, 100! es igual a 9.3×10^{157}, que es un número extremadamente grande y más allá del rango de muchas calculadoras. Además, estamos interesados en extender los conceptos de probabilidad que hemos desarrollado a los sistemas químicos en los que $n \sim 10^{23}$! El factorial de un número tan grande está simplemente más allá de la capacidad computacional de la mayoría de calculadoras.

Afortunadamente, hay disponibles métodos de aproximación que nos permiten calcular el factorial de números grandes. El más famoso de estos métodos se conoce como **aproximación de Stirling**, que proporciona un método simple para calcular el logaritmo natural de N! Una versión simplificada de esta aproximación es

$$\ln N! = N \ln N - N \qquad (30.15)$$

La Ecuación (30.15) se deduce realmente como sigue:

$$\ln(N!) = \ln[(N)(N-1)(N-2)...(2)(1)] \qquad (30.16)$$
$$= \ln(N) + \ln(N-1) + \ln(N-2) + ... + \ln(2) + \ln(1)$$
$$= \sum_{n=1}^{N} \ln(n) \approx \int_1^N \ln(n)dn$$
$$= N \ln N - N - (1 \ln 1 - 1) \approx N \ln N - N$$

En esta deducción, se reemplaza la suma sobre n por una integración, una aproximación aceptable cuando N es grande. El resultado final se obtiene evaluando la integral entre los límites indicados. Nótese que la suposición principal inherente a esta aproximación es que N es un número grande. El principal interés de la aproximación de Stirling es cuando N es lo suficientemente grande para justificar su aplicación. El Problema Ejemplo 30.9 ilustra este punto.

PROBLEMA EJEMPLO 30.9

Evalue $\ln(N!)$ para $N = 10$, 50 y 100 usando una calculadora, y compare el resultado con el obtenido usando la aproximación de Stirling.

Solución

Para $N = 10$ usando una calculadora podemos determinar que $N! = 3.63 \times 10^6$ y $\ln(N!) = 15.1$. Usando la aproximación de Stirling:

$$\ln(N!) = N \ln N - N = 10 \ln(10) - 10 = 13.0$$

Este valor presenta un 13.9% de error relativo con respecto al resultado exacto, una diferencia sustancial. El mismo procedimiento para $N = 50$ y 100 da lo siguiente:

N	ln(N!) Calculado	ln(N!) Stirling	Error (%)
50	148.5	145.6	2.0
100	363.7	360.5	0.9

El Problema Eejemplo 30.9 demuestra que hay diferencias significativas entre los resultados exacto y aproximado para $N = 100$. El ejemplo también demuestra que la magnitud de este error decrece conforme crece N. Para los sistemas químicos que encontraremos en los Capítulos siguientes, N será $\sim 10^{23}$, muchos órdenes de magnitud mayor que los valores estudiados en este ejemplo. Por tanto, para nuestros propósitos, la aproximación de Stirling represeneta un método elegante y suficientemente preciso para evaluar el factorial de cantidades grandes.

30.4 Funciones de distribución de probabilidad

Volviendo al experimento del lanzamiento de la moneda, ahora preguntamos cuál es la probabilidad de obtener un resultado dado (es decir, número de caras) después de lanzar una moneda 50 veces. Usando la Ecuación (30.13), se puede construir una tabla de probabilidad en función del número de caras con $n = 50$ (número total de lanzamientos) y $j =$ al número de caras (es decir, el número de lanzamiento es con éxito):

Número de caras	Probabilidad	Número de caras	Probabilidad
0	8.88×10^{-16}	30	0.042
1	4.44×10^{-14}	35	2.00×10^{-3}
2	1.09×10^{-12}	40	9.12×10^{-6}
5	1.88×10^{-9}	45	1.88×10^{-9}
10	9.12×10^{-6}	48	1.09×10^{-12}
15	2.00×10^{-3}	49	4.44×10^{-14}
20	0.042	50	8.88×10^{-16}
25	0.112		

En lugar de leer todos los valores de probabilidad de una tabla, esta misma información se puede presentar gráficamente representando la probabilidad en función del resultado. Esta representación para el caso en el que $P_E = 0.5$ (es decir, es igualmente probable que la moneda caiga de cara o de cruz) se muestra por la línea roja de la Figura 30.5. Nótese que se predice que la probabilidad máxima es para 25 caras, es decir, este resultado es el más probable (como sugiere la intuición). Una segunda característica de esta distribución de probabilidades es que el valor real de la probabilidad correspondiente a 25 éxitos no es la unidad, sino 0.112. Sin embargo, sumando todos los resultados de las probabilidades obtenemos que

$$P_0 + P_1 + \ldots + P_{50} = \sum_{j=0}^{50} P_j = 1 \tag{30.17}$$

La Figura 30.5 presenta la variación de la probabiliad del resultado de un evento en función del número de caras observadas tras el lanzamiento de una moneda 50 veces. Esta represen-

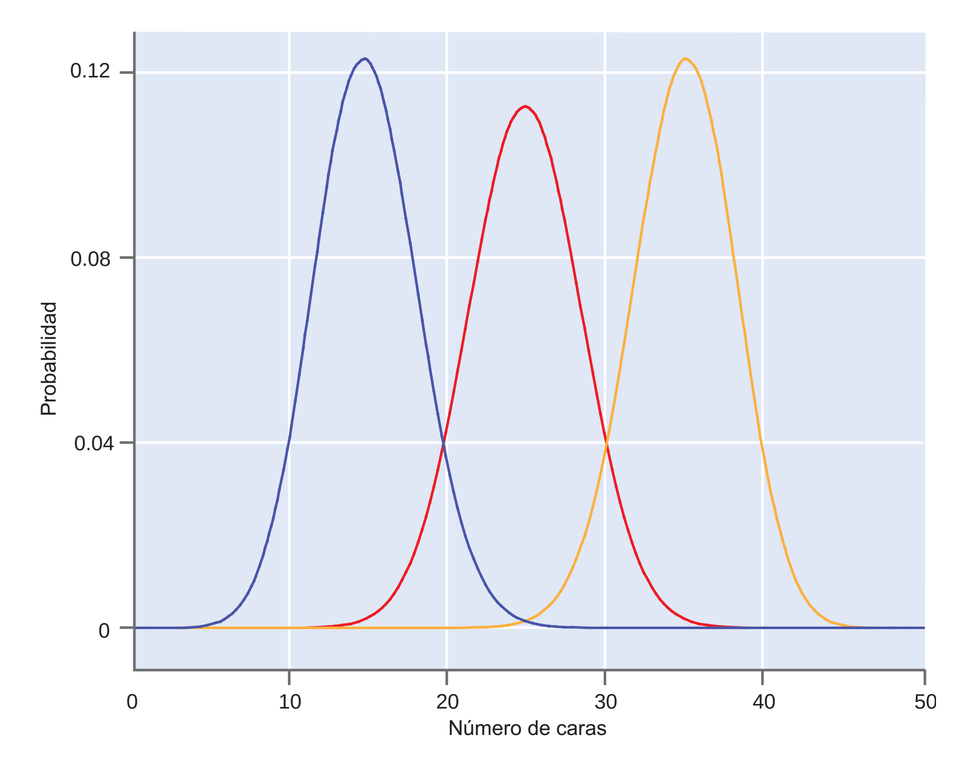


FIGURA 30.5
Representación de la probabilidad del número de caras que se observan tras el lanzamiento de una moneda 50 veces. La curva roja representa la distribución de probabilidades para $P_E = 0.5$, la curva azul para $P_E = 0.3$ y la curva amarilla para $P_E = 0.7$.

tación demuestra que se puede usar la fórmula de la probabilidad para los ensayos de Bernoulli para describir la variación o distribución de la probabilidad frente al resultado del evento. Por tanto, la expresión de la probabilidad que hemos empleado se puede entender también como la función de distribución en un experimento binomial. A partir de la Ecuación (30.13), la probabilidad de observar j ensayos con éxito entre n ensayos en total, está dada por

$$P(j) = \frac{n!}{j!(n-j)!}(P_E)^j (1-P_E)^{n-j} \quad \text{donde} \quad j = 0,1,2,\ldots,n \tag{30.18}$$

En el experimento del lanzamiento de moneda que acabamos de discutir, se ha hecho la suposición de que la moneda podía caer bien de cara o de cruz, con igual probabilidad, tal que $P_E = 0.5$. ¿Qué ocurriría si se usara una moneda en la que la probabilidad de obtener la cara fuera 0.7? En primer lugar, esperaríamos que la distribución de probabilidad de los resultados ensayados varíe con respecto al caso en el que $P_E = 0.5$. Para el experimento en el que $P_E = 0.7$ y $(1 - P_E) = 0.3$, la función de distribución $P(j)$ se puede calcular y comparar con el caso previo, como se ilustra en la Figura 30.5. La comparación de las distribuciones de probabilidad demuestra que el resultado más probable está desplazado hacia un número grande de caras, Cara = 35 en el caso de $P_E = 0.7$. El resultado Cara = 15 es el más probable cuando $P_E = 0.3$. Un aspecto final a notar es que además de cambiar la probabilidad de Cara = 25 conforme P_E cambia de 0.5 a algún otro valor, la probabilidad del resultado más probable también aumenta. Por ejemplo, para $P_E = 0.5$, la probabilidad máxima es 0.112 para Cara = 25. Si $P_E = 0.7$, la probabilidad máxima se sitúa ahora en 0.128 para Cara = 35. Por tanto, no sólo el resultado más probable depende de P_E, sino que la probabilidad de observar el resultado más probable, también cambia con P_E.

El experimento de lanzar la moneda proporciona un ejemplo excelente de una función de distribución de probabilidad y motiva una definición más formal de tales funciones. Una **función de distribución de probabilidad** representa la probabilidad de que una variable (X) tenga un valor dado, con la probabilidad descrita por una función

$$P(X_i) \propto f_i \tag{30.19}$$

En la Ecuación (30.19), $P(X_i)$ es la probabilidad de que la variable X tome el valor X_i en el espacio muestral. Esta ecuación establece que el conjunto de probabilidades $\{P(X_1), P(X_2), \ldots, P(X_M)\}$ será proporcional al valor de la función de distribución evaluada para el valor correspondiente de la variable $\{f_1, f_2, \ldots, f_M\}$. En el ejemplo del lanzamiento de la moneda, la variable *número de caras* puede tener un valor entre 0 y 50, y se empleó la Ecuación (30.13) para determinar la correspondiente probabilidad, $P(X_i)$, para cada valor posible de la variable. En un experimento binomial, la Ecuación (30.13) representa la función f de la Ecuación (30.19). Podemos expresar la Ecuación (30.19) como una igualdad, introduciendo una constante de proporcionalidad (C)

$$P(X_i) = Cf_i \tag{30.20}$$

Imponiendo el requerimiento de que la probabilidad total sea igual a la unidad, resulta que

$$\sum_{i=1}^{M} P(X_i) = 1 \tag{30.21}$$

La Ecuación (30.21) se evalúa rápidamente, pra dar lugar a la constante de proporcionalidad:

$$1 = \sum_{i=1}^{M} Cf_i = Cf_1 + Cf_2 + \ldots + Cf_M$$

$$1 = C(f_1 + f_2 + \ldots + f_M) = C\sum_{i=1}^{M} f_i$$

$$C = \frac{1}{\sum_{i=1}^{M} f_i} \tag{30.22}$$

La sustitución en la expresión original de la probabilidad proporciona el resultado final:

$$P(X_i) = \frac{f_i}{\sum_{i=1}^{M} f_i} \tag{30.23}$$

La Ecuación (30.23) establece que la probabilidad de que una variable tenga un valor dado del espacio muestral viene dada por el valor de la función de probabilidad para este resultado dividida por la suma de probabilidades de todos los resultados posibles. La Ecuación (30.23) es una expresión general de la probabilidad, y usaremos esta definición en el próximo Capítulo cuando definamos la distribución de Boltzmann, uno de los resultados centrales de la Termodinámica Estadística.

PROBLEMA EJEMPLO 30.10

¿Cuál es la probabilidad normalizada de recibir una carta dada de una baraja estándar de 52 cartas?

Solución

La variable de interés es la carta recibida, que puede ser cualquiera de la 52 cartas (esto es, el espacio muestral de la variable consta de las 52 cartas de la baraja). La probabilidad de recibir cualquier carta es la misma, de forma que $f_i = 1$ para $i = 1$ a 52. Con estas definiciones, la probabilidad viene a ser:

$$P(X_i) = \frac{f_i}{\sum_{i=1}^{52} f_i} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{52} f_i} = \frac{1}{52}$$

30.5 Distribuciones de probabilidad de variables discretas y continuas

Hasta aquí hemos supuesto que la variable de interés es discreta. Como tal, las distribuciones de probabilidad se pueden construir calculando la probabilidad correspondiente cuando X toma cada valor del conjunto de la muestra. Sin embargo, ¿qué ocurre si la variable X es continua? En este caso la probabilidad se define con respecto a la variable que tiene valor en una parte del dominio de X, denotado como dX. Por tanto, $P(X)$ es la **densidad de probabilidad**, y $P(X)dX$ es la probabilidad de que la variable X tenga un valor en el intervalo dX. En analogía con el desarrollo de las variables discretas, la probabilidad viene dada por

$$P(X)dX = Cf(X)dX \tag{30.24}$$

que establece que la probabilidad $P(X)dX$ es proporcional a alguna función $f(X)dX$ todavía indefinida. La condición de normalización se aplica para asegurar que la probabilidad total es la unidad en el dominio de la variable ($X_1 \leq X \leq X_2$):

$$\int_{X_1}^{X_2} P(X)dX = C\int_{X_1}^{X_2} f(X)dX = 1 \tag{30.25}$$

La segunda igualdad de la Ecuación (30.25) impone que

$$C = \frac{1}{\int_{X_1}^{X_2} f(X)dX} \tag{30.26}$$

La Ecuación (30.26) es idéntica al resultado de la variable discreta con la excepción de que la suma se reemplaza por la integración ya que el dominio consta de un interval continuo de valores de la variable. Con la definición precedente de la constante de proporcionalidad, la probabilidad se define como

$$P(X)dX = \frac{f(X)dX}{\int_{X_1}^{X_2} f(X)dX} \tag{30.27}$$

El parecido de esta expresión con la expresión correspondiente para las variables discretas [Ecuación (30.23)] ilustra un punto importante. Cuando trabajamos con distribuciones de probabilidad correspondientes a variables continuas, se lleva a cabo una integración en el dominio de la variable. En contraste, cuando la variable es discreta, se lleva a cabo una suma. Pese a que la aproximación matemática cambia entre las variables discreta y continua, es importante comprobar que la descripción conceptual de la probabilidad permanece inalterada. Ya hemos tropezado con un ejemplo de distribución de probabilidad continua en el Capítulo 14. Específicamente, la condición de normalización se aplicó al dominio espacial de la función de onda, a través de la relación [Ecuación (14.2)]:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x,t)\psi(x,t)dx = 1$$

El producto de la función de onda por su conjugada compleja representa la densidad de probabilidad de la posición espacial de la partícula, y es equivalente a $P(X)$ en la Ecuación (30.24). Integrando este producto en todo el espacio, se incluyen todas las posibles posiciones de la partícula, de forma que la probabilidad de que la partícula esté en alguna parte debe ser uno.

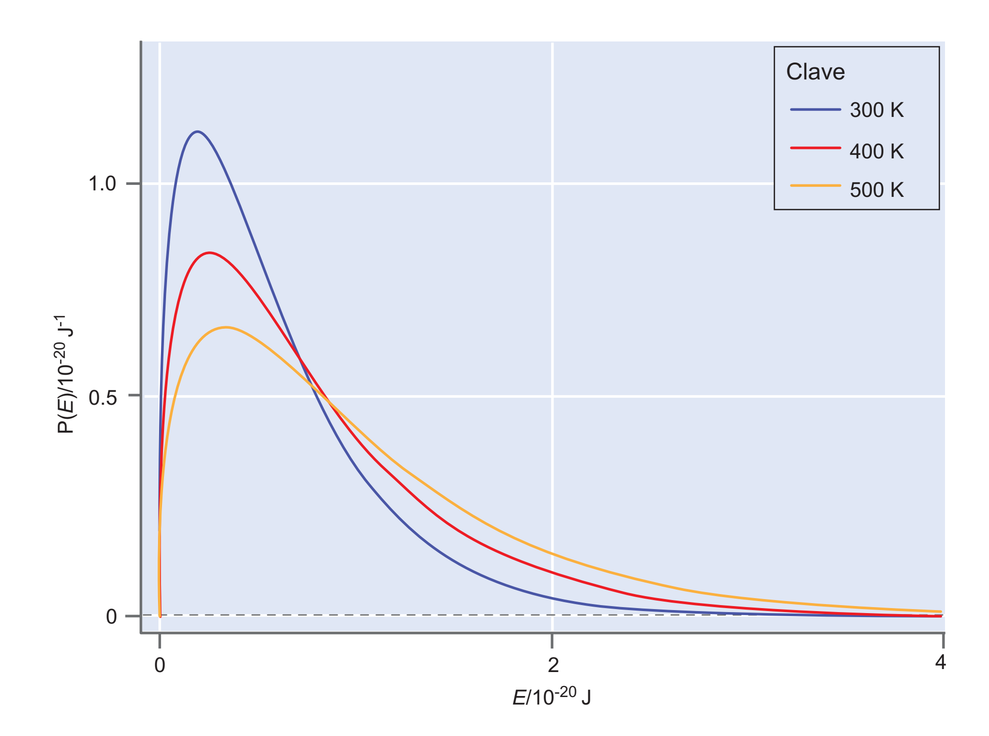


FIGURA 30.6
Distribuciones de probabilidad de la energía cinética traslacional de un gas ideal.

Como otro ejemplo de funciones de distribución implicando variables continuas, consideremos la siguiente función de distrbución de probabilidad asociada a la energía cinética traslacional de las partículas de un gas ideal (E), un tópico que discutiremos con detalle en el Capítulo 34:

$$P(E)dE = 2\pi\left(\frac{1}{\pi RT}\right)^{3/2} E^{1/2}e^{-E/RT}dE \tag{30.28}$$

En la Ecuación (30.28), T es la temperatura y R es la constante del gas ideal. La variable de interés, E, es continua en el dominio de 0 a infinito. La Figura 30.6 presenta una ilustración de esta función de distribución para tres temperaturas: 300, 400 y 500 K. Nótese que la energía correspondiente al máximo cambia con la temperatura y que la probabilidad de encontrar una partícula a energías cinéticas grandes también aumenta con la temperatura. Este ejemplo demuestra que usando las distribuciones de probabilidad se puede presentar de forma sucinta una cantidad sustancial de información sobre el comportamiento de un sistema químico.

30.5.1 Representación continua de variables discretas

Es teóricamente posible evaluar probabilidades que implican variables discretas mediante una suma; sin embargo, encontraremos situaciones en Capítulos posteriores donde la suma implica un número prohibitivamente grande de términos. En tales casos, tratar una variable discreta como continua, simplifica en gran medida las cosas. Sin embargo, la cuestión clave en esta aproximación es el error introducido al incluir valores de la variable discreta que no están contenidos en el conjunto de la muestra. ¿Bajo qué condiciones tales errores son aceptables? Consideremos la siguiente función de distribución de probabilidad sin normalizar:

$$P(X) = e^{-0.3X} \tag{30.29}$$

Hemos de normalizar esta distribución determinando la probabilidad total P_{total}. En primer lugar, tratamos X como una variable discreta con el espacio muestral que consta de valores enteros comprendidos entre 0 y 100, de modo que P_{total} es

$$P_{total} = \sum_{X=0}^{100} e^{-0.3X} = 3.86 \tag{30.30}$$

A continuación, X se trata como continua en el dominio de muestra $0 \le X \le 100$. La expresión correspondiente para la probabilidad total es

$$P_{total} = \int_0^{100} e^{-0.3X} dX = 3.33 \tag{30.31}$$

La única diferencia entre estas dos últimas ecuaciones es que la suma sobre los valores discretos de la variable X se ha reemplazado por la integración sobre el rango de la variable. La comparación precedente demuestra que la aproximación continua proporciona un resultado muy cercano al exacto dado por la suma. En general, si las diferencias entre los valores de la función son pequeñas en relación al dominio de interés, entonces es apropiado tratar una variable discreta como continua. Este hecho será aprovechable cuando se discutan los diferentes niveles de energía de un átomo o molécula. Específicamente, se usará la aproximación de la Ecuación (30.31) para tratar los estados traslacionales y rotacionales desde una perspectiva continua ya que la suma es impracticable. En lo que queda de este texto, se harán notar cuidadosamente las situaciones en las que la aproximación continua no sea válida.

PROBLEMA EJEMPLO 30.11

Determine la probabilidad total de la siguiente función de distribución:

$$P(X) = e^{-0.05X}$$

Primeramente, trate la variable X como discreta con el espacio muestral formado por los valores enteros en el rango entre 0 y 100, y entonces rehaga el cálculo tratando X como una variable continua en el intervalo $0 \le X \le 100$.

Solución

Este es el mismo análisis llevado a cabo en el experimento previo, pero ahora las diferencias entre los valores de la probabilidad se puede suponer que son pequeñas en comparación a la distribución previa. Por tanto, es de esperar que los resultados discretos y continuos tengan valores muy próximos. Primeramente, tratando X como una variable discreta, tenemos

$$P_{total} = \sum_{X=0}^{100} e^{-0.05X} = 20.4$$

A continuación, tratando X como continua,

$$P_{total} = \int_0^{100} e^{-0.05X} dX = 19.9$$

La comparación de estos resultados demuestra que las diferencias entre los tratamientos discreto y continuo es más pequeña para esta distribución de “grano fino”.

30.6 Caracterización de las funciones de distribución

Las funciones de distribución proporcionan toda la información disponible sobre la probabilidad para un sistema dado; sin embargo, habrá veces en que no se requiera la descripción completa de la función de distribución. Imaginemos que hemos llevado a cabo una serie de experimentos en los que sólo se estudian ciertos aspectos de una distribución molecular. Las cantidades de la función de distribución de interés son componentes de la distribución que reponde al experimento. Consideremos la distribución de energía cinética traslacional descrita en la Figura 30.6. ¿Cuál sería, si estuviéramos interesados, la energía cinética para la que la función de distribución de probabilidad tiene un máximo? En este caso, no es necesario el conocimiento completo de la distribución de la probabilidad. En lugar de ello, todo lo que necesitamos es una única cantidad

para compararla con el experimento, o un valor "referencia". En esta Sección, presentamos los valores de referencia de utilidad sustancial para caracterizar las funciones de distribución.

30.6.1 Valores medios

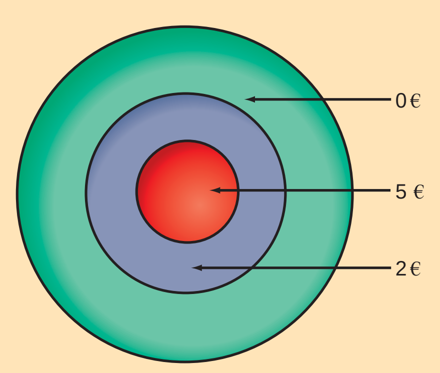
El **valor medio** de una cantidad es quizás el camino más útil —y obvio— para caracterizar una función de distribución. Consideremos una función, $g(X)$, cuyo valor depende de la variable X. El valor medio de esta función depende de la distribución de probabilidad asociada a la variable X. Si se conoce la distribución de probabilidad que describe la probabilidad de que X tome un valor, esta distribución se puede emplear para determinar el valor medio de la función como sigue:

$$\langle g(X)\rangle = \sum_{i=1}^{M} g(X_i)P(X_i) = \frac{\sum_{i=1}^{M} g(X_i)f_i}{\sum_{i=1}^{M} f_i} \tag{30.32}$$

La Ecuación (30.32) establece que para determinar el valor medio de la función $g(X)$, simplemente se suman los valores de esta función para cada valor del conjunto muestral, $\{X_1, X_2, \ldots, X_M\}$, multiplicada por la probabilidad de que la variable tome ese valor. La suma en el denominador proporciona la normalización de la distribución de probabilidad. Los corchetes en forma de ángulo abrazando a $g(X)$ (es decir., $\langle\ldots\rangle$) denotan el valor medio de la función, una cantidad que se refiere como **valor esperado**.

PROBLEMA EJEMPLO 30.12

Imaginemos que estamos en un espectáculo de atracciones y observamos un juego de dardos en el que tiramos un único dardo a la siguiente diana:



Las cantidades en euros de la figura indican la cantidad de dinero que ganaremos si alcanzamos con el dardo la parte correspondiente de la diana. La geometría de la diana es tal que el radio de los círculos aumenta linealmente entre áreas sucesivas. Finalmente, tenemos suficiente práctica en tiros de dardos como para no fallar enteramente no dando a la diana. Si cuesta 1.50 € lanzamiento de un dardo, ¿merece la pena jugar en esta atracción?

Solución

Suponemos que la probabilidad de acertar en cada Sección de la diana es directamente proporcional al área. Si el radio del círculo interno es r, entonces los radios del segundo y tercer círculo son $2r$ y $3r$, respectivamente. El área de la curva interior, A_1, es πr^2 y las áreas de los dos círculos más exteriores son

$$A_2 = \pi(2r)^2 - \pi r^2 = 3A_1$$
$$A_3 = \pi(3r)^2 - \pi(2r)^2 = 5A_1$$

Finalmente, el área total está dada por la suma de las áreas individuales, o $9A_1$, de modo que la probabilidad de alcanzar cada parte de la diana es

$$f_1 = \frac{A_1}{A_1 + A_2 + A_3} = \frac{A_1}{9A_1} = \frac{1}{9}$$

$$f_2 = \frac{A_2}{A_1 + A_2 + A_3} = \frac{3A_1}{9A_1} = \frac{3}{9}$$

$$f_3 = \frac{A_3}{A_1 + A_2 + A_3} = \frac{5A_1}{9A_1} = \frac{5}{9}$$

La suma de probabilidades es igual a 1, de forma que la distribución de probabilidad está normalizada. La cantidad de interés es el pago promedio, o $\langle n_€ \rangle$, dado por

$$\langle n_€ \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{3} n_€ f_i}{\sum_{i=1}^{3} f_i} = \frac{(5€)\frac{1}{9} + (2€)\frac{3}{9} + (0€)\frac{5}{9}}{1} = 1.22€$$

La comparación del pago medio con la cantidad a pagar para tirar un dardo (1.50 €) sugiere que este juego es una actividad en la que se pierde dinero (desde la perspectiva del lanzador de dardos). Lo noticiable de este ejemplo es que las cantidades “experimentales” que estamos comparando son la cantidad de dinero que tenemos que pagar y la cantidad de dinero que esperamos recibir en promedio, que es la cota de la distribución más interesante para tomar la decisión de jugar.

30.6.2 Momentos de la distribución

Algunos de los valores de las cotas más ampliamente usados en las distribuciones implican funciones de la forma x^n donde n es un entero. Si $n = 1$, la función correspondiente $\langle x \rangle$ se denomina **primer momento** de la función de distribución, y es igual al valor medio de la distribución como discutimos anteriormente. Si $n = 2$, $\langle x^2 \rangle$ se denomina **segundo momento** de la distribución. Finalmente, la raíz cuadrada de $\langle x^2 \rangle$ se denomina raíz cuadrática media o valor rms. Los momentos primero y segundo, así como el valor rms, son cantidades extremadamente útiles para caracterizar las funciones de distribución. En la discusión del movimiento molecular en los Capítulos 34 y 35, encontraremos que una colección de moléculas tiene una distribución de velocidades traslacionales y rotacionales. En lugar de discutir la velocidad completa o la distribución de velocidad, se utilizan los momentos de la distribución para describir el sistema de interés. Los **momentos de la distribución** se calculan fácilmente tanto en distribuciones discretas como continuas según ilustra el Problema Ejemplo 30.13.

PROBLEMA EJEMPLO 30.13

Consideremos la función de distribución siguiente:

$$P(x) = Cx^2 e^{-ax^2}$$

Las distribuciones de probabilidad de esta forma se encuentran cuando se describe las distribuciones de velocidad de las partículas del gas ideal. En esta función de distribución de probabilidad, C es una constante de normalización que asegura que la probabilidad total es igual a uno, y a es una constante. El dominio de interés está dado por $\{0 \le x \le \infty\}$. ¿Son los valores medio y rms de esta distribución los mismos?

Solución

Primeramente, la condición de normalización se aplica a la probabilidad:

$$1 = \int_0^\infty Cx^2 e^{-ax^2} dx = C\int_0^\infty x^2 e^{-ax^2} dx$$

La integral se evalúa fácilmente usando las tablas de integrales del Apéndice A, Suplemento de Matemáticas:

$$\int_0^\infty x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{4a}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

resultando el siguiente valor de la constante de normalización:

$$C = \frac{1}{\frac{1}{4a}\sqrt{\frac{\pi}{a}}} = \frac{4a^{3/2}}{\sqrt{\pi}}$$

Con esta constante de normalización, se pueden determinar los valores medio y rms de la función de distribución. La media es igual a $\langle x \rangle$, que se determina como sigue:

$$\langle x \rangle = \int_0^\infty xP(x)dx = \int_0^\infty x\left(\frac{4a^{3/2}}{\sqrt{\pi}} x^2 e^{-ax^2}\right)dx$$
$$= \frac{2}{\sqrt{\pi a}}$$

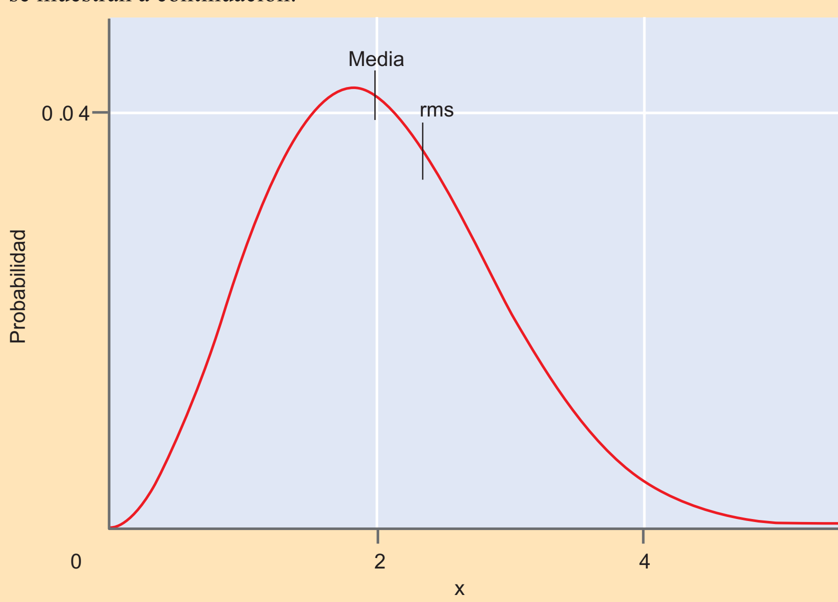
Procediendo de forma similar para el segundo momento ($\langle x^2 \rangle$),

$$\langle x^2 \rangle = \int_0^\infty x^2 P(x)dx = \int_0^\infty x^2\left(\frac{4a^{3/2}}{\sqrt{\pi}} x^2 e^{-ax^2}\right)dx$$
$$= \frac{3}{2a}$$

El valor rms resultante es:

$$\text{rms} = \sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3}{2a}}$$

Los valores medio y rms de la distribución no son equivalentes. La distribución normalizada y la posición de los valores medio y rms para el caso en que $a = 0.3$ se muestran a continuación:



30.6.3 Varianza

La **varianza** (denotada por σ^2) proporciona una medida de la anchura de una distribución. La varianza se define como el promedio del cuadrado de la desviación con respecto a la media de la distribución:

$$\sigma^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 - 2x\langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \rangle \tag{30.33}$$

Es importante recordar que el valor de la media (o primer momento) es un valor constante y no se debe confundir con la variable. La Ecuación (30.33) se puede simplificar usando las dos siguientes propiedades generales para los promedios que implican a dos funciones, $b(x)$ y $d(x)$:

$$\langle b(x) + d(x) \rangle = \langle b(x) \rangle + \langle d(x) \rangle \tag{30.34}$$

$$\langle cb(x) \rangle = c\langle b(x) \rangle \tag{30.35}$$

En la segunda propiedad, c es simplemente una constante. Usando estas propiedades la expresión para la varianza es:

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \langle x^2 - 2x\langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle 2x\langle x \rangle\rangle + \langle x \rangle^2 \\ &= \langle x^2 \rangle - 2\langle x \rangle\langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \end{aligned}$$

$$\sigma^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \tag{30.36}$$

En otras palabras, la varianza de una distribución es igual a la diferencia entre el segundo momento y el cuadrado del primer momento.

Para ilustrar el uso de la varianza como una cota, consideremos la siguiente función de distribución, que se denomina **distribución gausiana**:

$$P(X)dX = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/2}} e^{-(X-\delta)^2/2\sigma^2} d\sigma \tag{30.37}$$

La distribución gausiana es la "curva estilizada" de renombre en las ciencias sociales, ampliamente usada en Química y Física y bien conocida por cualquier estudiante. Es la función de distribución más importante utilizada para describir el error en las medidas experimentales. La variable X es continua en el dominio desde menos infinito a más infinito, $\{-\infty \le X \le \infty\}$. La distribución de probabilidad gausiana tiene un máximo en $X = \delta$. La anchura de la distribución está determinada por la varianza σ^2, con un incremento de la varianza correspondiente al incremento de anchura de la distribución. La dependencia de la distribución gausiana con la varianza se ilustra en la Figura 30.7 usando la Ecuación (30.37) con $\delta = 0$. Conforme la varianza de la distribución se incrementa desde $\sigma^2 = 0.4$ hasta 2.0, la anchura de la distribución de probabilidad crece.

PROBLEMA EJEMPLO 30.14

Determine la varianza de la función de distribución $P(x) = Cx^2 e^{-ax^2}$.

Solución

Esta es la función de distribución empleada en el Problema Ejemplo 30.13, y para los momentos primero y segundo tenemos:

$$\langle x \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi a}}$$

$$\langle x^2 \rangle = \frac{3}{2a}$$

Usando estos valores en la expresión de la varianza, encontramos

$$\sigma^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \frac{3}{2a} - \left(\frac{2}{\sqrt{\pi a}}\right)^2$$
$$= \frac{3}{2a} - \frac{4}{\pi a} = \frac{0.23}{a}$$

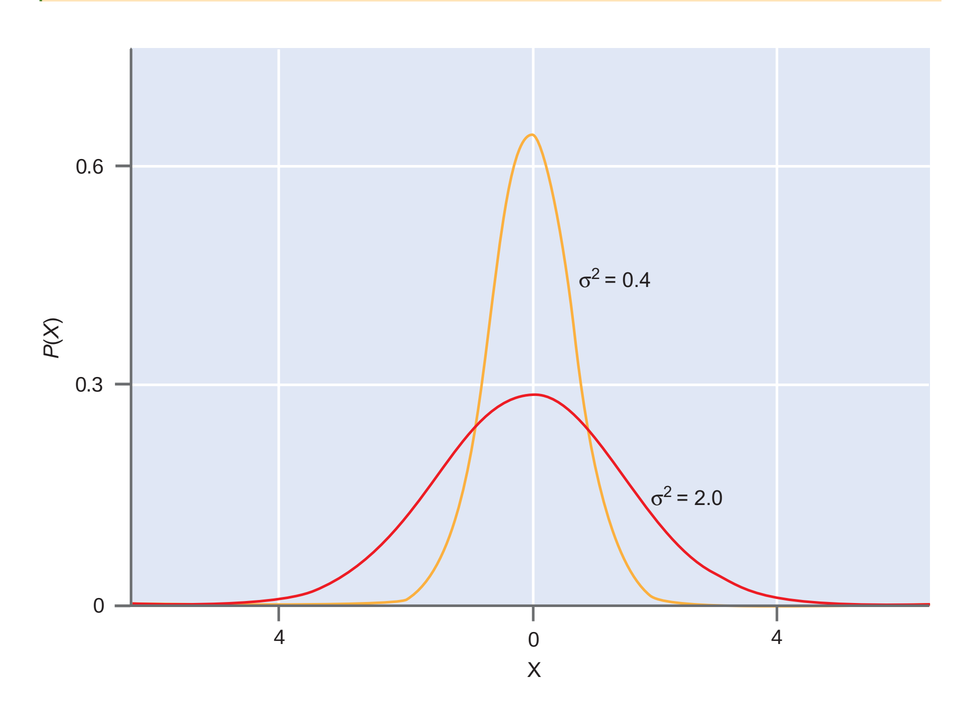


FIGURA 30.7
Influencia de la varianza sobre las funciones de distribución de probabilidad gausianas. La figura presenta la evolución de la densidad de probabilidad, $P(X)$, en función de la variable X. Se presentan las distribuciones para dos valores de la varianza, σ^2: 2.0 (línea roja) y 0.4 (línea amarilla). Hacemos notar que un incremento de la varianza corresponde a un aumento de la anchura de la distribución.

Para lecturas adicionales

Bevington, P., y D. Robinson, *Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*. McGraw-Hill, New York, 1992.

Dill, K., y S. Bromberg, *Molecular Driving Forces. Garland Science*, New York, 2003.

McQuarrie, D., *Mathematical Methods for Scientists and Engineers*. University Science Books, Sausalito, CA, 2003.

Nash, L. K., *Elements of Statistical Thermodynamics.* Addison-Wesley, San Francisco, 1972.

Ross, S., A *First Course in Probability Theory*, 3rd ed. Macmillan, New York, 1988.

Taylor, J. R., *An Introduction to Error Analysis*. University Science Books, Mill Valley, CA, 1982.

Vocabulario

aproximación de Stirling
bosones
complemento
configuración
densidad de probabilidad
distribución gausiana
ensayo de Bernoulli
espacio muestral
estadística de Bose–Einstein
estadística de Fermi–Dirac
experimento binomial
fermiones
función de distribución de probabilidad
modelo de probabilidad
momentos de la distribución
permutación
primer momento
principio de enumeración fundamental
probabilidad
probabilidad de un evento
segundo momento
valor esperado
valores medios
variable
variable continua
variable discreta
varianza

Cuestiones sobre conceptos

C30.1 ¿Cuál es la diferencia entre una configuración y una permutación?

C30.2 ¿Cuáles son los elementos de un modelo de probabiliadd, y como difieren para variabales discretas y continuas?

C30.3 ¿Cómo cambia la Figura 30.2 si nos interesan dos en lugar de tres configuraciones y permutaciones de pelotas coloreadas?

C30.4 ¿Cuál debe ser el resultado de un experimento binomial si $P_E = 1$?

C30.5 ¿Por qué es importante la normalización de la probabilidad? ¿Qué tendríamos que considerar cuando trabajamos con una distribución de probabilidad que no está normalizada?

C30.6 ¿Qué propiedades de los sistemas atómicos y moleculares podría imaginar describir usando las distribuciones de probabilidad?

C30.7 ¿Cuándo es más útil usar el momento elevado de una distribución de probabilidad como un valor de referencia que simplemente la media de la distribución?

Problemas

P30.1 Suponga que roba una carta de una baraja estándar de 52 cartas. ¿Cuál es la probabilidad de robar:

a. Un as de cualquier palo?

b. El as de espadas?

c. ¿Cómo cambia la respuesta a los apartados (a) y (b) si está permitido robar tres veces, rdevolviendo la carta robada a la baraja después de cada robo?

P30.2 Usted reparte una mano que consta de 5 cartas de una baraja estándar de 52 cartas. Determine la probabilidad de obtener las siguientes manos:

a. color (cinco cartas del mismo palo).

b. un rey, reina, sota, 10 y un as del mismo palo (una “escalera de color”).

P30.3 Se lanzan un par de dados estándar. ¿Cuál es la probabilidad de observar lo siguiente:

a. La suma de los dados es igual a 7?

b. La suma de los dados es igual a 9?

c. La suma de los dados es menor que o igual a 7?

P30.4 Responda al Problema P30.3 suponiendo que se usan dados “cargados” de forma que el número 6 aparece el doble de veces que cualquier otro número.

P30.5 Evalúe:

a. El número de permutaciones empleando todos los objetos en un conjunto de seis.

b. El número de permutaciones empleando cuatro objetos de un conjunto de seis.

c. El número de permutaciones no empleando ningún objeto en un conjunto de seis.

d. $P(50,10)$

P30.6 Determine el número de permutaciones de tamaño 3 que se pueden hacer del conjunto {1, 2, 3, 4, 5, 6}. Escriba todas las permutaciones.

P30.7 Determine los valores numéricos para:

a. El número de configuraciones empleando todos los objetos de un conjunto de seis.

b. El número de configuraciones empleando cuatro objetos de un conjunto de seis.

c. El número de configuraciones no empleando ningún objeto de un conjunto de seis.

d. $C(50,10)$

P30.8 Los nombres de las estaciones de radio de EE.UU.constan de cuatro letras (por ejemplo, KUOW).

a. ¿Cuántos nombres diferentes de estaciones de cuatro letras son posibles usando las 26 letras del alfabeto inglés?

b. Las estaciones al oeste del río Mississippi deben usar la letra K como primera letra del nombre. Dado este requerimiento, cuantos nombre de estaciones diferentes son posibles si está permitida la repetición de cualquiera de las letras restantes?

c. Cuántos nombres diferentes de estaciones son posibles si no está permitida la repetición de ninguna letra?

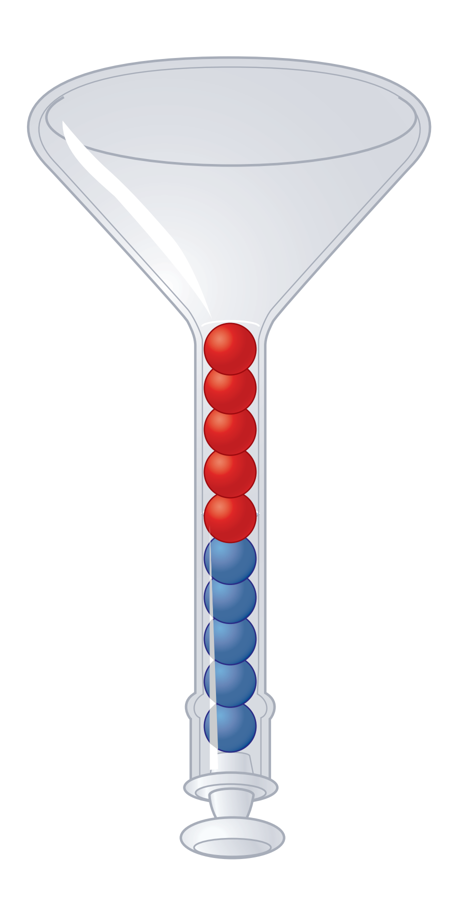
P30.9 En el ADN aparecen cuatro bases (A, C, T y G). Suponga que la aparición de cada base en una secuencia de ADN es al azar.

a. ¿Cuál es la probabilidad de observar la secuencia AAGACATGCA?

b. ¿Cuál es la probabilidad de encontrar la secuencia GGGGGAAAAA?

c. ¿Cómo cambia la respuesta a los apartados (a) y (b) si la probabilidad de observar A es el doble de las probabilidades usadas en (a) y (b) cuando la base precedente es G?

P30.10 En el cuello del frasco descrito en la siguiente figura quedan cinco bolas rojas sobre cinco bolas azules. Suponga que las bolas están en el extremo del frasco, se mueven y se invierte el frasco. ¿Cuál es la probabilidad de que vea el orden que describe la figura?



P30.11 La lotería del estado de Washington consta de cinco bolas numeradas del 1 al 43, y una única bola numerada del 1 al 23 procedente de una máquina aparte.

a. ¿Cuál es la probabilidad de obtener el premio en el que se predicen correctamente las seis bolas?

b. ¿Cuál es la probabilidad de predecir las cinco primeras bolas correctamente?

c. ¿Cuál es la probabilidad de predecir las cinco primeras bolas en el orden exacto en el que se sacan?

P30.12 Los fermiones y bosones muestran diferentes distribuciones estadísticas en una serie de estados cuánticos. Sin embargo, en el Capítulo 31 encontraremos la distribución de Boltzmann en la que esencialmente ignoramos la diferencia entre fermiones y bosones. Esto sólo es apropiado en el "límite diluído" donde el número de estados disponibles excede al número de partículas. Para ilustrar esta convergencia:

a. Determine el número de permutaciones posibles para 3 bosones y 10 estados, y repita este cálculo para fermiones.

b. Repita el cálculo del apartado (a) para 3 partículas, pero ahora con 100 estados. ¿Qué se puede resaltar respecto a la diferencia entre los dos resultados?

P30.13 Considere los 25 jugadores de un equipo de béisbol profesional. En cualquier momento, hay 9 jugadores en el campo.

a. ¿Cuántas órdenes de bateo con 9 jugadores son posibles dado que el orden de bateo es importante?

b. ¿Cuántas órdenes de bateo con 9 jugadores son posibles si todas las estrellas designadas para golpear deben estar en orden de bateo en el cuarto puesto?

c. ¿Cuántos equipos de campo con 9 jugadores son posibles, bajo la suposición de que la posición de los jugadores en el campo no cuenta?

P30.14 Imagine un experimento en el que lanza al aire una moneda cuatro veces. Además, la moneda está equilibrada de forma que la probabilidad de que caiga cara o cruz es equivalente. Después de echar la moneda 10 veces, ¿cuál es la probabilidad de observar

a. ninguna cara?

b. dos caras?

c. cinco caras?

d. ocho caras?

P30.15 Imagine que lleva a cabo el experimento de lanzar la moneda del Problema P30.14, pero, en lugar de usar una moneda regular, emplea una moneda cargada para la que la probabilidad de caer cara es dos veces mayor que la de caer cruz. Después de echar la moneda 10 veces, ¿cuál es la probabilidad de observar

a. ninguna cara?

b. dos caras?

c. cinco caras?

d. ocho caras?

P30.16 En el Capítulo 35 modelaremos la difusión de partículas como un paseo al azar en una dimensión. En tal proceso, la probabilidad de mover un paso individual en la dirección $+x$ o $-x$ es igual. Imagine partir de $x = 0$ y llevar a cado un paseo al azar en el que se realizan 20 pasos.

a. ¿Cuál es la distancia más lejana a la que la partícula puede moverse en la dirección $+x$? ¿Cuál es la probabilidad de que ocurra esto?

b. ¿Cuál es la probabiliad de que la partícula termine en $x = 0$?

c. ¿Cuál es la probabilidad de que la partícula se mueva la mitad de la distancia máxima en la dirección x?

d. Represente la probabilidad de que la partícula se mueva una distancia dada, frente a la distancia. ¿Qué distribución de probabiliad parece? ¿Está la probabilidad normalizada?

P30.17 Simplifique las siguientes expresiones:

a. $\dfrac{n!}{(n-2)!}$

b. $\dfrac{n!}{\left(\dfrac{n}{2}!\right)^2}$

P30.18 Usted está en una caseta de atracciones y está considerando jugar al juego de dardos descrito en el Problema Ejemplo 30.12; sin embargo, confía en sus habilidades para lanzar dardos ya que su probabiliad de acertar en el área del centro de la diana es tres veces mayor que la probabilidad determinada por el área. Suponiendo que la confianza en sus habilidades está garantizada, ¿es buena idea jugar?

P30.19 La desintegración radiactiva se puede tomar como un ejercicio de teoría de la probabilidad. Imagine que tiene

una colección de núcleos radiactivos en algún instante inicial (N_0) y estamos interesados en cuántos núcleos quedan a un tiempo final (N). Para la desintegración radiactiva de primer orden, $N/N_0 = e^{-kt}$. En esta expresión, k se conoce como constante de decaimiento y t es el tiempo.

a. ¿Cuál es la variable de interés para describir la distribución de probabilidad?

b. ¿A qué tiempo la probabilidad de que los núcleos sufran dedesintegración radiactiva es 0.50?

P30.20 En el Capítulo 31, encontraremos la distribución de energía $P(\varepsilon) = Ae^{-\varepsilon/kT}$, donde $P(\varepsilon)$ es la probabilidad de que una molécula ocupe un estado de energía dada, ε es la energía del estado, k es una constante igual a 1.38×10^{-23} J K^{-1} y T es la temperatura. Imagine que hay tres estados de energía 0, 100 y 500 J mol^{-1}.

a. Determine la constante de normalización de esta distribución.

b. ¿Cuál es la probabilidad de ocupar el estado de energía más alto a 298 K?

c. ¿Cuál es la energía media a 298 K?

d. ¿Qué estado proporciona la mayor contribución a la energía media?

P30.21 Suponga que la probabilidad de ocupar un estado de energía dado está dado por la relación proporcionada en el Problema P30.20.

a. Considere una colección de tres estados en total con la energía del primer estado localizada en $\varepsilon = 0$ y los otros en kT y $2\,kT$, respectivamente, relativos al primer estado. ¿Cuál es la constante de normalización de la distribución de probabilidad?

b. ¿Cómo cambiaría la respuesta si hubieran cinco estados con $\varepsilon = kT$ además de estados únicos en $\varepsilon = 0$ y $\varepsilon = 2\,kT$?

c. Determine la probabilidad de ocupar el nivel de energía $\varepsilon = kT$ para los casos en que existen uno y cinco estados con esta energía.

P30.22 Considere la siguiente distribución de probabilidad correspondiente a la partícula localizada entre el punto $x = 0$ y $x = a$:

$$P(x)dx = C\text{sen}^2\left[\frac{\pi x}{a}\right]dx$$

a. Determine la constante de normalziación, C.

b. Determine $\langle x \rangle$.

c. Determine $\langle x^2 \rangle$.

d. Determine la varianza.

P30.23 Considere la distribución de probabilidad de las velocidades moleculares en una dimensión (v_x) dada por $P(v_x)dv_x = Ce^{-mv_x^2/2kT}dv_x$.

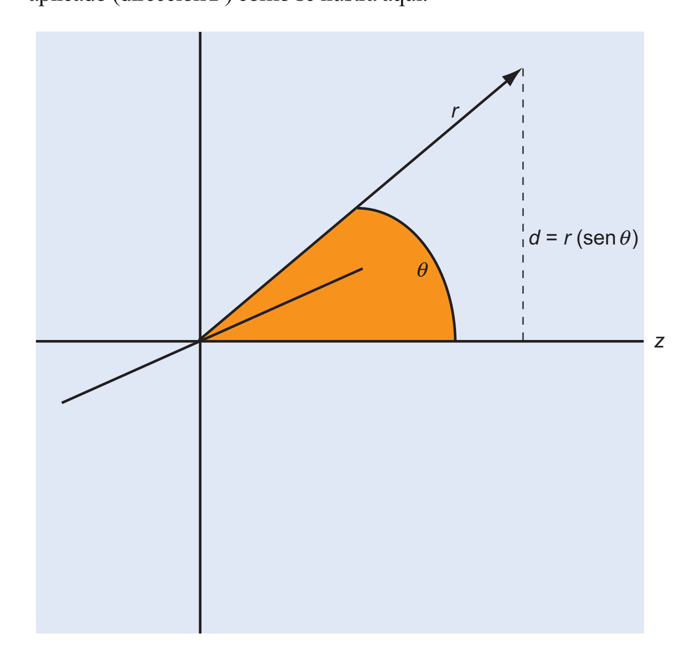
a. Determine la constante de normalización, C.

b. Determine $\langle v_x \rangle$.

c. Determine $\langle v_x^2 \rangle$.

d. Determine la varianza.

P30.24 En óptica no lineal se conectan dispositivos basados en sistemas poliméricos de colorantes dopados, y la orientación espacial de las moléculas de colorante en el polímero es un parámtetro importante. Estos dispositivos se construyen generalmente orientando las moléculas de colorante con un momento dipolar grande, usando un campo eléctrico. Imagine que sitúa un vector según el momento dipolar molecular, tal que la orientación molecular se puede describir por la orientación de este vector en el espacio relativo al campo aplicado (dirección z) como se ilustra aquí:



Para la orientación molecular al azar, en torno al eje z, la distribución de probabilidad que describe la orientación molecular según el eje z está dada por $P(\theta) = \text{sen}\theta\, d\theta \Big/ \int_0^{\pi} \text{sen}\theta\, d\theta$. La orientación se cuantifica usando los momentos de $\cos\theta$.

a. Determine $\langle \cos\theta \rangle$ para esta distribución de probabilidad.

b. Determine $\langle \cos^2\theta \rangle$ para esta distribución de probabilidad.

CAPÍTULO 31

La distribución de Boltzmann

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

Empleando conceptos estadísticos, se puede determinar la distribución más probable de energía de un sistema molecular. Esta distribución, referida como la distribución de Boltzmann, representa la configuración más probable de energía para un sistema molecular en el equilibrio y también da lugar a las propiedades termodinámicas del sistema. En este capítulo, la distribución de Boltzmann se deduce partiendo de los conceptos de probabilidad introducidos en el capítulo previo. Esta distribución se aplica entonces a algunos ejemplos elementales para demostrar cómo depende la distribución de energía en un sistema molecular de la energía disponible y el espaciado de los niveles de energía que caracterizan al sistema. Los conceptos subrayados aquí proporcionan el marco conceptual requerido para aplicar la Mecánica Estatística a sistemas moleculares. ■

31.1 Microestados y configuraciones

Comenzamos extendiendo los concpetos de la teoría de la probabilidad, introducidos en el capítulo previo, a los sistemas químicos. Pese a que tal extensión de la teoría de la probabilidad puede parecer difícil, el tamaño de los sistemas químicos hace que sea directa la aplicación de los conceptos estadísticos. Recuerde la discusión sobre las permutaciones y configuraciones obtenidas al lanzar una moneda cuatro veces. Los resultados posibles de este experiemnto se presentan en la Figura 31.1.

La Figura 31.1 illustra que hay cinco posibles resultados para la prueba: desde ninguna cara a todas caras. ¿Qué resultado de esos ensayos es el más probable? Usando la teoría de la probabilidad, obtenemos que el resultado más probable será aquel que tenga más caminos que conduzcan a él. En el ejemplo del lanzamiento de la moneda, la configuración "2 caras" tiene el mayor número de caminos para alcanzar esta configuración; por tanto, la configuración "2 caras" representa el resultado más probable. En el lenguaje de la teoría de la probabilidad, la configuración con el número más grande de permutaciones será el resultado del ensayo más probable. Como discutimos en el capítulo previo, la probabilidad de esta configuración, P_E, esta dada por

$$P_E = \frac{E}{N} \tag{31.1}$$

donde E es el número de permutaciones asociada con el evento de interés, y N es el número total de permutaciones posibles. Esta ecuación relativamente simple proporciona la idea clave de este capítulo entero: *el resultado configuracional más probable de una prueba es la configuración con el número más grande de permutaciones asociadas*. La aplicación de esta idea a sistemas moleculares macroscópicos viene facilitada por el he-

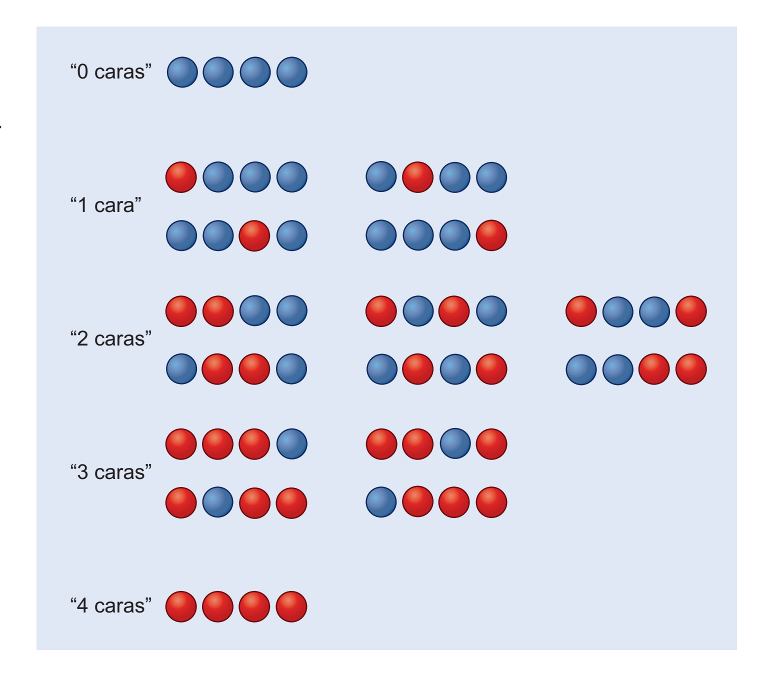


FIGURA 31.1
Configuraciones y permutaciones posibles para una prueba de Bernoulli consistente en el lanzamiento de una moneda cuatro veces. El color azul indica cruz y el rojo cara.

cho de que para sistemas conteniendo un gran número de unidades, una configuración tendrá muchísimas más permutaciones asociadas que cualquier otra configuración. Como tal, esta configuración será la que únicamente se observe con extensión apreciable.

La aplicación de la teoría de probabilidad a los sistemas químicos se consigue considerando la energía del sistema. En concreto, estamos interesados en desarrollar un formalismo que sea capaz de identificar la configuración más probable o distribución de energía de un sistema químico. Para empezar, consideremos un sistema "molecular" simple que consta de tres osciladores armónicos cuánticos que comparten un total de tres cuantos de energía. Los niveles de energía de los osciladores están dados por:

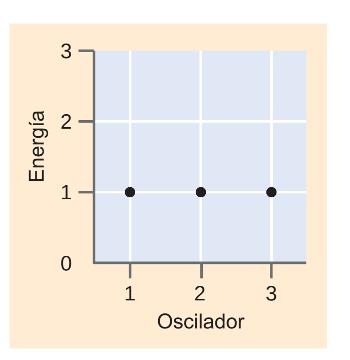
$$E_n = h\nu\left(n + \frac{1}{2}\right) \qquad \text{para } n = 0, 1, 2, \ldots, \infty \tag{31.2}$$

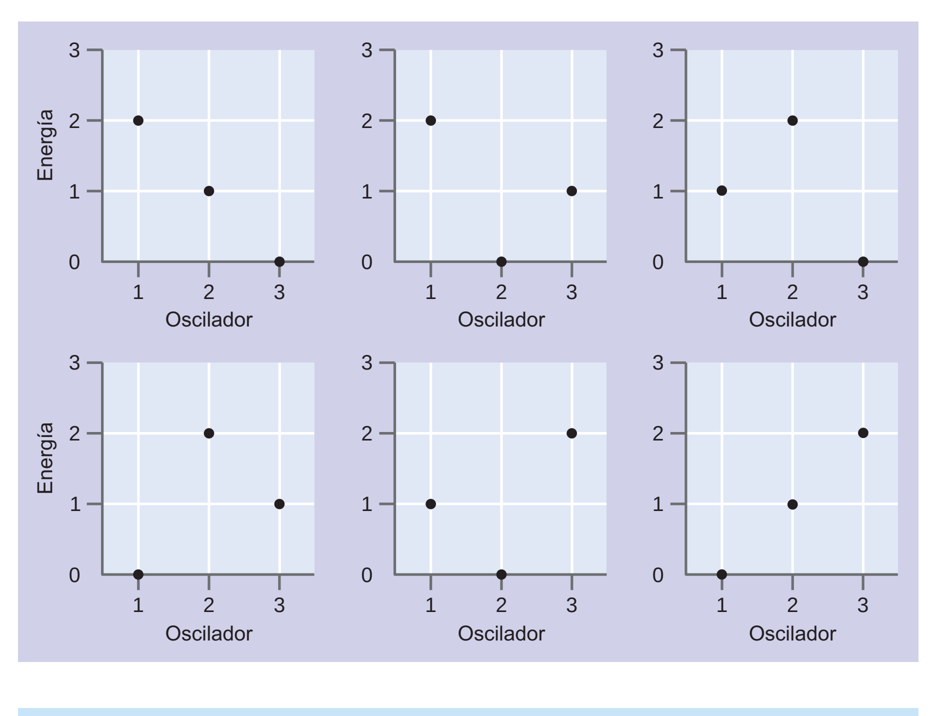
En esta ecuación, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del oscilador y n es el número cuántico asociado a un nivel de energía dado del oscilador. Este número cuántico puede tomar valores enteros partiendo de 0 y aumentando hasta el infinito; por tanto, los niveles de energía del oscilador armónico cuántico constan de una escalera o "multitud" de niveles igualmente espaciados. El nivel más bajo ($n = 0$) tiene una energía de $h\nu/2$ denominado energía del punto cero. Emplearemos una versión modificada del oscilador armónico en la que la energía del estado fundamental ($n = 0$) es cero, de forma que las energías de los niveles están dadas por

$$E_n = h\nu n \qquad \text{para } n = 0, 1, 2, \ldots, \infty \tag{31.3}$$

Cuando consideremos los sistemas atómicos o moleculares en los capítulos siguientes, la diferencia relativa entre los niveles de energía resulta ser la cantidad de interés relevante y se emplearán modificaciones similares. El último punto importante a destacar es que los osciladores son distinguibles. Esto es, se puede identificar cada oscilador de la colección de tres osciladores. Esta suposición debe relajarse al describir los sistemas moleculares, tales como un gas ideal debido a que el movimiento atómico o molecular prohibe la identificación de cada partícula gaseosa. La extensión de esta aproximación a las partículas indistinguibles se consigue fácilmente; por tanto, partiendo del caso distinguible no tendremos problemas.

En este sistema ejemplo, los tres osciladores tienen la misma frecuencia, de forma que los niveles de energía de los tres son idénticos. Se sitúan tres cuantos de energía en el sistema, y la cuestión es "¿cuál es la distribución más probable de la energía." A partir de la discusión precedente, la teoría de la probabilidad dicta que la distribución de la energía más probable corresponde a la configuración con un número mayor de permutaciones asociadas. ¿Cómo se pueden conectar los conceptos de configuración y permutación con los osciladores y la energía? Se in-





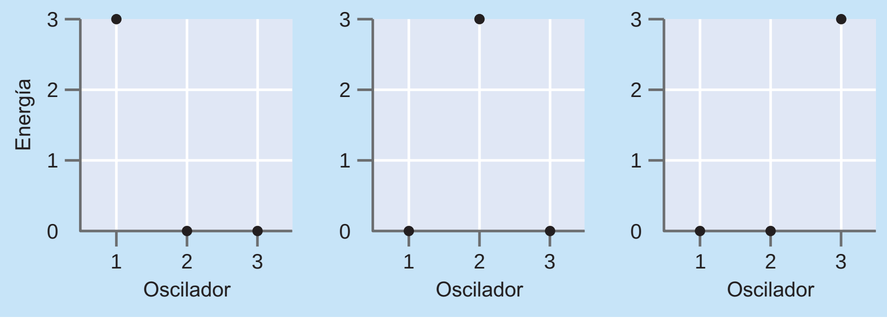


FIGURA 31.2
Configuraciones y permutaciones asociadas implicando la distribución de tres cuantos de energía en los tres osciladores distinguibles.

troducen dos definiciones centrales aquí que son útiles para efectuar esta conexión: una **configuración** es una disdistribución general de la energía disponible total del sistema, y un **microestado** es una distribución específica de la energía que describe la energía contenida en cada oscilador individual. Esta definición de configuración es equivalente a la del Capítulo 30, y los microestados son equivalentes a las permutaciones definidas previamente. Para determinar la configuración de energía más probable en el sistema ejemplo, simplemente contaremos todos los microestados posibles y los disdistribuiremos en las correspondientes configuraciones.

En la primera configuración descrita en la Figura 31.2, cada oscilador tiene un cuanto de energía, de forma que todos los osciladores pueblan el nivel de energía $n = 1$. Sólo hay una

permutación asociada a esta configuración. En términos de la nomenclatura que hemos introducido, hay un microestado correspondiente a esta configuración de energía. En la siguiente configuración ilustrada en la figura, un oscilador contiene dos cuantos de energía, un segundo contiene un cuanto de energía, y un tercero no contiene energía. A esta distribución general de energía corresponden seis disposiciones posibles; esto es, a esta configuración corresponden seis microestados. La última configuración descrita es aquella en la que los tres cuantos de energía residen en un único oscilador. Debido a que hay tres distribuciones posibles en las que un oscilador tiene los tres cuantos de energía, hay tres microestados correspondientes a esta configuración. Es importante hacer notar que la energía total de las tres disposiciones mencionadas es la misma y que la única diferencia es la distribución de la energía entre los osciladores.

¿Qué configuración de energía es de esperar que observemos? Como en el ejemplo del lanzamiento de la moneda, esperamos ver esta configuración de energía que tenga mayor número de microestados. En este ejemplo, la configuración es la segunda de las discutidas o la configuración 2, 1, 0. Si todos los microestados descritos tienen igual probabilidad de ser observados, la probabilidad de observar la configuración 2,1,0 es simplemente el número de microestados asociados a esta configuración dividido por el número total de microestados posibles

$$P_E = \frac{E}{N} = \frac{6}{6+3+1} = \frac{6}{10} = 0.6$$

Nótese que pese a que este ejemplo implica a un sistema "molecular", los conceptos encontrados pueden generalizarse mediante la teoría de probabilidad. Cuando lanzamos una moneda o distribuimos la energía entre osciladores distinguibles, las ideas son las mismas.

31.1.1 Enumeración y peso de los microestados

El ejemplo de tres osciladores proporciona una aproximación para obtener la configuración más probable de la energía de un sistema químico: determinar todas las posibles configuraciones de la energía y los correspondientes microestados e indentificar la configuración con mayor número de microestados. Claramente, esto sería una tarea muy laboriosa para un sistema químico de tamaño realista. Afortunadamente, hay formas de obtener una enumeración cuantitativa de los microestados asociados a una configuración dada sin "contarlos" realmente. Primeramente, recordemos del Capítulo 30 que el número total de permutaciones posibles para N objetos dados, es $N!$ Para la configuración más probable 2,1,0 descrita anteriormente, hay tres objetos de interés (es decir, tres osciladores) de forma que $N! = 3! = 6$. Este es exactamente el número de microestados asociados a esta configuración. Pero ¿qué hay de las otras configuraciones? Consideremos la configuración 3, 0, 0 en la que un oscilador tiene los tres cuantos de energía. Asignando los cuantos de energía a este sistema para construir cada microestado, hay tres elecciones para situar los tres cuantos de energía, y quedan dos elecciones para el cero cuantos. Sin embargo, esta última elección es redundante y no importa qué oscilador recibe primero el cero cuanto. Las dos disposiciones conceptualmente diferentes corresponden exactamente al mismo microestado y, por tanto, son indistinguibles. Para determinar el número de microestados asociado a tales distribuciones de energía, se divide el número total de permutaciones posibles por un factor que corrige el sobrecontaje que para la configuración '3, 0, 0' se calcula como sigue:

$$\text{Número de microestados} = \frac{3!}{2!} = 3$$

Esta expresión es simplemente la probabilidad para el número de permutaciones disponibles usando un subgrupo de un grupo global de tamaño N. Por tanto, si dos osciladores no residen en el mismo nivel de energía, entonces el número total de microestados disponible viene dado por $N!$, donde N es el número de osciladores. Sin embargo, si dos o más osciladores ocupan el mismo estado de energía (incluyendo el estado de energía cero), entonces necesitamos dividir por un término que corrige la sobre cuenta de las per-

mutaciones idénticas. El número total de microestados asociados a una configuración dada de energía, se refiere como **peso** de la configuración, W y está dado por

$$W = \frac{N!}{a_0!a_1!a_2!...a_n!} = \frac{N!}{\prod_n a_n!} \tag{31.4}$$

En la Ecuación (31.4), W es el peso de la configuración de interés, N es el número de unidades en las que se distribuye la energía, y los términos a_n representan el número de unidades que ocupan el n-ésimo nivel de energía. Las cantidades a_n se denominan **números de ocupación** porque describen cuántas unidades ocupan un nivel de energía dado. Por ejemplo, en la configuración 3, 0, 0 presentada en la Figura 31.2, $a_0 = 2$, $a_3 = 1$, y todos los demás $a_n = 0$ (con $0! = 1$). El denominador de nuestra expresión del peso se evalúa tomando el producto del factorial de los números de ocupación ($a_n!$), denotando este producto con el símbolo Π (que es análogo al símbolo Σ que denota la suma). La Ecuación (31.4) no se limita a nuestro ejemplo específico, sino que es una relación general que se aplica a cualquier colección de unidades distinguibles para las que hay disponible un solo estado para un nivel de energía dado. La situación en la que existen estados múltiples para una energía dada se discuten más tarde en este capitulo.

PROBLEMA EJEMPLO 31.1

¿Cuál es el peso asociado a la configuración correspondiente a observar 40 caras después de lanzar una moneda 100 veces? ¿Cómo es este peso comparado con el del resultado más probable?

Solución

Usando la expresión para el peso de la Ecuación (31.4), el lanzamiento de la moneda se puede concebir como un sistema en el que se pueden poblar dos estados: cara o cruz. Además, el número de unidades distinguibles es 100, el número de lanzamientos de la moneda. Usando estas definiciones,

$$W = \frac{N!}{a_H!a_T!} = \frac{100!}{40!60!} = 1.37 \times 10^{28}$$

El resultado más probable corresponde a la configuración en la que se observan 50 caras, de forma que

$$W = \frac{N!}{a_H!a_T!} = \frac{100!}{50!50!} = 1.01 \times 10^{29}$$

31.1.2 La configuración dominante

El ejemplo de tres osciladores de la Sección precedente ilustra unas pocas ideas clave que nos guiarán en nuestro desarrollo de la distribución de Boltzmann. Específicamente, el peso es el número total de permutaciones correspondiente a una configuración dada. La probabilidad de observar una configuración viene dada por el peso de la configuración dividido por el peso total:

$$P_i = \frac{W_i}{W_1 + W_2 + ... + W_N} = \frac{W_i}{\sum_{j=1}^{N} W_j} \tag{31.5}$$

donde P_i es la probabilidad de observar la configuración i, W_i es el peso asociado a esta configuración, y el denominador representa la suma de pesos de todas las posibles configuraciones. La Ecuación (31.5) predice que la configuración con el mayor peso tendrá la probabilidad más grande de ser observada. La configuración con mayor peso se refiere como **configuración dominante**.

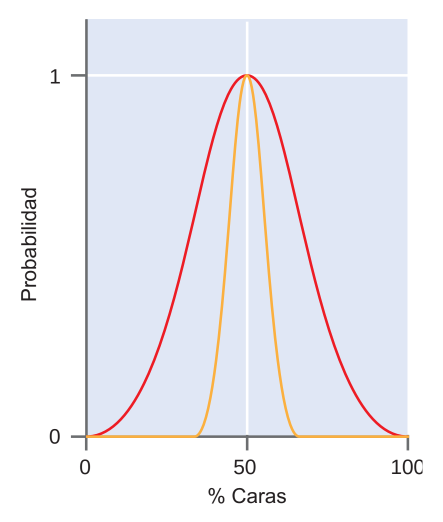


FIGURA 31.3
Comparación de la probabiliad relativa (probabilidad/probabilidad máxima) para los resultados de un ensayo de lanzamiento de moneda en el que el número de lanzamientos es 10 (línea roja) y 100 (línea amarilla). El eje x es el porcentaje de lanzamientos que son cara. Nótese que todos los ensayos tienen una probabilidad máxima de 50% de caras; sin embargo, conforme crece el número de lanzamientos, la distribución de probabilidad se centra más en torno a este valor, como se evidencia por la disminución de la anchura de la distribución.

Dada la definición de configuración dominante, la cuestión que se deriva es cúan dominante es esta configuración relativa a las demás configuraciones. Una respuesta conceptual a esta pregunta la suministra el experimento en el que una moneda se lanza 10 veces. ¿Cuán probable es el resultado de cuatro caras relativo al de cinco caras? Pese a que el resultado de $n_H = 5$ tiene el mayor peso, el peso para $n_H = 4$ es de valor comparable. Por tanto, observar la configuración $n_H = 4$ no es nada sorprendente. Pero ¿qué ocurre si la moneda se lanza 100 veces? ¿Cómo es la probabilidad del resultado $n_H = 40$ en relación a la de $n_H = 50$? Esta cuestiçon fué repondida en el Problema Ejemplo 31.1 y el peso de $n_H = 50$ fué significativamente mayor que $n_H = 40$. Conforme crece el número de lanzamientos, la probabilidad de observar caras el 50% de las veces crece en relación a cualquier otro resultado. En otras palabras, la configuración asociada a la observación del 50% de caras se hace la configuraciòn más dominante conforme crece el número de lanzamientos de la moneda. Una ilustración de esta evolución se presenta en la Figura 31.3 donde se muestra el peso relativo asociado a la observación de un cierto porcentaje de caras tras lanzar una moneda 10 y 100 veces. La figura demuestra que tras 10 lanzamientos, todavía es apreciable la probabilidad relativa de observar algo distinto de cinco caras. Sin embargo, conforme el número de lanzamientos de la moneda crece, la distribución de probabilidad se estrecha de forma que el resultado final de 50% de caras se hace cada vez más dominante. Tomando este argumento para tamaños asociados a los conjuntos moleculares, imaginemonos llevar a cabo ¡un número de Avogadro de lanzamientos de monedas! Dada la tendencia ilustrada en la Figura 31.3, es de esperar que la probabilidad sea un pico muy estrecho para el 50% de caras. En otras palabras, conforme el número de experimentos del ensayo crece, la configuración del 50% de caras no sólo llegará a ser la más probable, sino que el peso asociado a esta configuración llegará a ser el más grande con mucho y la probabilidad de observar otro resultado será minúscula. Esta claro, la configuiración más probable evoluciona hasta ser la configuración dominante conforme el tamaño del sistema aumenta.

PROBLEMA EJEMPLO 31.2

Consideremos una colección de 10.000 partículas, con cada una de las cuales capaz de poblar uno de los tres niveles de energías 0, ε y 2ε y siendo la energía total disponible 5000 ε. Con la restricción de que el número total de partículas y la energía total sean constantes, determine la configuración dominante.

Solución

Con una energía total constante, sólo es independiente una de las poblaciones de los niveles de energía. Tratando el número de partículas en el nivel de energía más elevado (N_3) como la variable independiente, el número de partículas en los niveles de energía intermedio (N_2) y más bajo (N_1) vienen dadas por

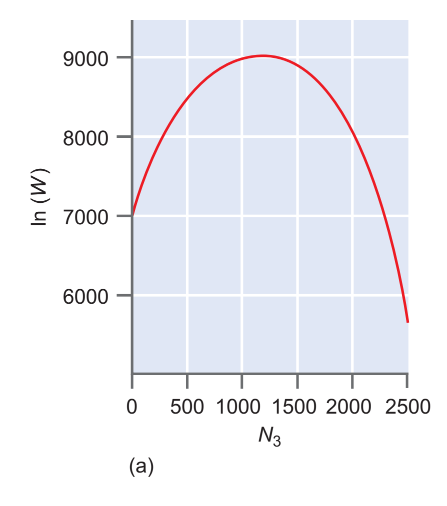
$$N_2 = 5000 - 2N_3$$
$$N_1 = 10{,}000 - N_2 - N_3$$

Debido a que el número de partículas de un nivel de energía dado, debe ser mayor que o igual que 0, las ecuaciones precedentes demuestran que N_3 puede estar en el rango de 0 a 2500. Dado el tamaño de las poblaciones del estado, es más conveniente calcular el logaritmo natural del peso asociado a cada configuración de energía en función de N_3 usando la Ecuación (31.4) en la siguiente forma:

$$\ln W = \ln\left(\frac{N!}{N_1!N_2!N_3!}\right) = \ln N! - \ln N_1! - \ln N_2! - \ln N_3!$$

Cada término se puede evaluar usando la aproximación de Stirling. Los resultados de este cálculo se presentan en la Figura 31.4. Esta figura demuestra que $\ln(W)$ tiene un valor máximo en $N_3 \approx 1200$ (o 1162 siendo precisos). La dominancia de esta configuración se ilustra también en la Figura 31.4, donde el

peso de las configuraciones correspondientes a los valores permitidos de N_3 se compara con el de la configuración dominante. Incluso para este sistema relativamente simple que tiene sólo 10.000 partículas, el peso es un pico muy estrecho para la configuración correspondiente a la configuración dominante.



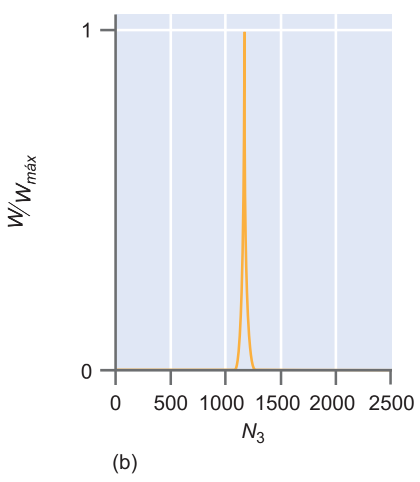


FIGURA 31.4
Ilustración de la configuración dominante para un sistema que consta de 10.000 partículas repartidas en tres niveles de energía con valores 0, ε , and 2ε como se discute en el Prolema Ejemplo 31.2. El número de partículas que pueblan el nivel de energía más elevado es N_3, y las configuraciones de energía están caracterizadas por la población de este nivel. (a) La variación del logaritmo natural del peso, ln(W), para las configuraciones de energía en función de N_3, demonstrando que ln(W) tiene un máximo en $N_3 \approx 1200$. (b) Variación del peso asociado a una configuración dada con respecto a la configuración dominante. El peso tiene un pico estrecho en torno a $N_3 \approx 1200$ correspondiendo a la configuración dominante de la energía.

31.2 Deducción de la distribución de Boltzmann

Conforme crece el tamaño de un sistema, un único resultado configuracional llega a tener un peso relativo tal que sólo se observa esta configuración. En este límite, ya no tiene sentido definir todas las posibles configuraciones, y sólo es de interés el resultado asociado a la configuración dominante. Es conveniente disponer de un método que indentifique esta configuración directamente. La inspección de las Figuras 31.3 y 31.4 revela que la configuración dominante se puede determinar como sigue. Debido a que la configuración dominante tiene asociado el mayor peso, cualquier cambio en la configuración se reflejará en una reducción de peso. Por tanto, la configuración dominante se puede identificar localizando el pico de la curva correspondiente al peso, en función del **índice configuracional**, denotado por ς. Debido a que W será grande para sistemas moleculares, es más conveniente trabajar con ln$W$, y el criterio de búsqueda de la configuración dominante será

$$\frac{d \ln W}{d\chi} = 0 \tag{31.6}$$

Esta expresión es una definición matemática de la configuración dominante y establece que si un espacio de configuración se sigue la evolución de ln W en función del índice configuracional, se observará un máximo que corresponderá a la configuración dominante. En la Figura 31.5 se presenta una descripción gráfica del criterio de búsqueda.

La distribución de energía asociada a la configuración dominante se conoce como **distribución de Boltzmann**. Comenzamos nuestra deducción de esta distribución tomando logaritmos naturales del peso, usando la expresión del peso desarrollada previamente y aplicando la aproximación de Stirling:

$$\begin{aligned} \ln W &= \ln N! - \ln \prod_n a_n! \\ &= N \ln N - \sum_n a_n \ln a_n \end{aligned} \tag{31.7}$$

El criterio de configuración dominante requiere la diferenciación de ln W con respecto a algún índice configuracional relevante, pero ¿cuál es ese índice? Estamos interesados en la distribución de energía entre una colección de moléculas, o el número de moléculas que reside en un nivel de energía dado. Debido a que el número de moléculas que residen en un nivel de energía dado es el número de ocupación, a_n, el número de ocupación proporciona un índice configuracional relevante. Reconociendo esto, la diferenciación de ln W con respecto a a_n da lugar a lo siguiente:

$$\frac{d \ln W}{da_n} = \frac{dN}{da_n} \ln N + N \frac{d \ln N}{da_n} - \sum_n \frac{d(a_n \ln a_n)}{da_n} \tag{31.8}$$

Para evaluar las diferenciales parciales del segundo miembro de la Ecuación (31.8), se usan las siguientes relaciones. (Una discusión de las derivadas parciales está contenida en el Apéndice A, Suplemento de matemáticas.) Primeramente, la suma sobre los números de ocupación es igual al número de objetos denotados por N:

$$N = \sum_n a_n \tag{31.9}$$

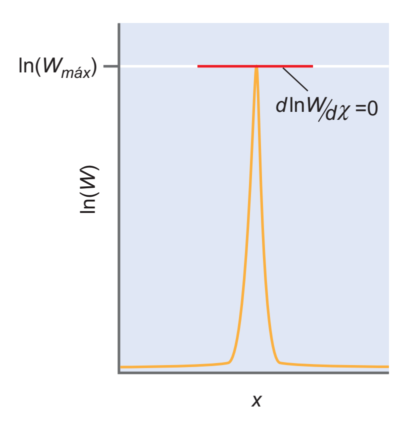


FIGURA 31.5
Definición matemática de la configuración dominante. Se representa el cambio del logaritmo natural del peso, ln(W), en función del índice de configuración χ. Si determinamos la derivada de ln(W) en función del índice de configuración, será igual a cero en el máximo de la curva, correspondiendo a la posición de la configuración dominante.

Esta última ecuación tiene un sentido intuitivo. Los objetos de nuestra colección deben estar en uno de los niveles de energía disponibles; por tanto, la suma sobre los números de ocupación es equivalente a la enumeración de los objetos. Con esta definición, la derivada parcial de N con respecto a a_n es simplemente uno. En segundo lugar, se emplea la relación matemática:

$$\frac{d\ln x}{dx} = \frac{1}{x}$$

de forma que

$$\frac{d\ln W}{da_n} = \ln N + N\left(\frac{1}{N}\right) - \left(\ln a_n + 1\right) = -\ln\left(\frac{a_n}{N}\right) \tag{31.10}$$

La comparación de la Ecuación (31.10) con el criterio de búsqueda de la configuración dominante sugiere que si ln(a_n/N) = 0 hemos completado la búsqueda. Sin embargo, esto supone que los números de ocupación son independientes, pero la suma de los números de ocupación debe ser igual a N, obligando a que la reducción de un número de ocupación debe compensarse con el crecimiento de otro. En otras palabras, un objeto de la colección es libre de ganar o perder energía, pero la cantidad de energìa correspondiente se perderá o ganará en otra parte del sistema. Podemos asegurar que el número de objetos y la energía del sistema total son constantes, requiriendo que

$$\sum_n da_n = 0 \quad \text{y} \quad \sum_n \varepsilon_n da_n = 0 \tag{31.11}$$

Los términos da_n denotan los cambios de los números de ocupación a_n. En la expresión de la derecha, ε_n es la energía asociada a un nivel de energía específico. Como no hemos requerido hasta aquí la conservación de N y de la energía, ahora incluímos estos requisitos en la deducción, introduciendo los multiplicadores de Lagrange, α y β, como pesos de las correspondientes restricciones en la diferencial como sigue:

$$\begin{aligned} d\ln W = 0 &= \sum_n -\ln\left(\frac{a_n}{N}\right)da_n + \alpha\sum_n da_n - \beta\sum_n \varepsilon_n da_n \\ &= \sum_n\left(-\ln\left(\frac{a_n}{N}\right) + \alpha - \beta\varepsilon_n\right)da_n \end{aligned} \tag{31.12}$$

El método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange se describe en el Suplemento de Matemáticas. Formalmente, esta técnica permite la maximización de una función que es dependiente de muchas variables que, a su vez, tienen restricciones entre ellas mismas. El paso clave de esta aproximación es determinar la identidad de α y β haciendo notar que en la Ecuación (31.12) la igualdad sólo se satisface cuando los términos entre paréntesis son iguales a cero:

$$\begin{aligned} 0 &= -\ln\left(\frac{a_n}{N}\right) + \alpha - \beta\varepsilon_n \\ \ln\left(\frac{a_n}{N}\right) &= \alpha - \beta\varepsilon_n \\ \frac{a_n}{N} &= e^{\alpha}e^{-\beta\varepsilon_n} \\ a_n &= Ne^{\alpha}e^{-\beta\varepsilon_n} \end{aligned} \tag{31.13}$$

En esta coyuntura se pueden definir los multiplicadores de Lagrange. Primero se define α sumando ambos miembros de la igualdad para todos los niveles de energía. Identificando que $\Sigma a_n = N$,

$$N = \sum_n a_n = Ne^{\alpha}\sum_n e^{-\beta\varepsilon_n}$$

$$1 = e^{\alpha}\sum_n e^{-\beta\varepsilon_n}$$

$$e^{\alpha} = \frac{1}{\sum_n e^{-\beta\varepsilon_n}} \tag{31.14}$$

Esta última igualdad es un resultado central de la Mecánica Estadística. El denominador de la Ecuación (31.14) se denomina **función de partición**, q, y se define como:

$$q = \sum_n e^{-\beta \varepsilon_n} \tag{31.15}$$

La función de partición representa la suma de todos los términos que describe la probabilidad asociada a la variable de interés, en este caso ε_n, o la energía del nivel n. Usando la función de partición junto con la Ecuación (31.13), la probabilidad de ocupación de un nivel de energía dado, p_n, resulta ser

$$p_n = \frac{a_n}{N} = e^{\alpha} e^{-\beta \varepsilon_n} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_n}}{q} \tag{31.16}$$

La Ecuación (31.16) es el resultado final de interés. Cuantitativamente describe la probabilidad de ocupación de un nivel de energía dado, de la configuración de energía dominante. Este bien conocido e importante resultado se le conoce como distribución de Boltzmann. Podemos comparar la Ecuación (31.16) con la expresión del Capítulo 30 para la probabilidad de variables discretas, definida como:

$$P(X_i) = \frac{f_i}{\sum_{i=1}^{M} f_i} \tag{31.17}$$

Esta comparación demuestra que la distribución de Boltzmann no es nada más que un enunciado de probabilidad, sirviendo la función de partición para normalizar la distribución de probabilidad.

La aplicación cuantitativa de la Ecuación (31.17) a un sistema molecular es todavía problemática, ya que aún tenemos que evaluar β, el segundo de los multiplicadores de Lagrange. Sin embargo, una discusión conceptual puede profundizar en la descripción de los sistemas moleculares de esta distribución. Imaginemos una colección de osciladores armónicos como en el ejemplo previo, pero en lugar de escribir todos los microestados e identificar la configuración dominante, esta viene dada por la ley de distribución de Boltzmann expresada en la Ecuación (31.16). Esta ley establece que la probabilidad de observar un oscilador en un nivel de energía dado es dependiente del nivel de energía (ε_n) como $\exp(-\beta \varepsilon_n)$. Debido a que el exponente debe ser adimensional, β debe tener unidades de energía inversa[1]. Recordemos que los niveles de energía del oscilador armónico (despreciando la energía en el punto cero) son $\varepsilon_n = nh\nu$ para $n = 0, 1, 2, \ldots, \infty$. Por tanto, nuestro ejemplo conceptual emplea osciladores donde $h\nu = \beta^{-1}$ como se ilustra en la Figura 31.6.

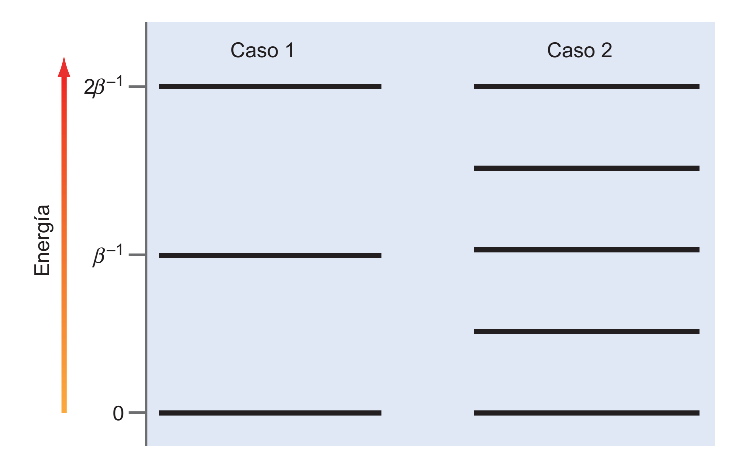


FIGURA 31.6
Dos ejemplos de osciladores. En el caso 1, el espaciado de energía es β^{-1}, y en el caso 2 el espaciado de energía es $\beta^{-1}/2$.

[1] Este simple análisis apunta un importante resultado: que β está relacionada con la energía. Como demostraremos, $1/\beta$ proporciona una medida de la energía disponible en el sistema.

Usando este valor para el espaciado de energía, se evalúan fácilmente los términos exponenciales de la distribución de Boltzmann:

$$e^{-\beta\varepsilon_n} = e^{-\beta(n/\beta)} = e^{-n} \tag{31.18}$$

La función de partición se evalúa efectuando la suma para los niveles de energía:

$$q = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n} = 1 + e^{-1} + e^{-2} + \ldots \tag{31.19}$$

$$= \frac{1}{1-e^{-1}} = 1.58$$

En el último paso de este ejemplo, hemos usado el siguiente desarrollo en serie (donde $x < 1$):

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + \ldots$$

Con la función de partición, la probabilidad de que un oscilador ocupe los tres primeros niveles ($n = 0$, 1 y 2) es

$$p_0 = \frac{e^{-\beta\varepsilon_0}}{q} = \frac{e^{-0}}{1.58} = 0.633 \tag{31.20}$$

$$p_1 = \frac{e^{-\beta\varepsilon_1}}{q} = \frac{e^{-1}}{1.58} = 0.233$$

$$p_2 = \frac{e^{-\beta\varepsilon_2}}{q} = \frac{e^{-2}}{1.58} = 0.086$$

PROBLEMA EJEMPLO 31.3

Para el ejemplo discutido, ¿cuál es la probabilidad de encontrar un oscilador en los niveles de energía $n \geq 3$?

Solución

La distribución de Boltzmann es una distribución de probabilidad normalizada. Como tal, la suma de todas las probabilidades es igual a la unidad:

$$p_{total} = 1 = \sum_{n=0}^{\infty} p_n$$

$$1 = p_0 + p_1 + p_2 + \sum_{n=3}^{\infty} p_n$$

$$1 - (p_0 + p_1 + p_2) = 0.048 = \sum_{n=3}^{\infty} p_n$$

En otras palabras, sólo el 4.8% de los osciladores se encontrarán en niveles $n \geq 3$.



31.1 Comportamiento de la función de partición

Continuando con nuestro ejemplo conceptual formulamos la siguiente cuestión: "¿cómo varía la probabilidad de ocupación de un nivel dado con un cambio de la separación de energía entre los niveles?" En el primer ejemplo, el espaciado de energía es igual a β^{-1}. Una reducción del espaciado de los niveles de energía a la mitad requiere que $h\nu = \beta^{-1}/2$. Es importante hacer notar que β no ha cambiado en relación al ejemplo previo; solamente ha cambiado la separación de los niveles de energía. Con esta nueva separación de energía, los términos exponenciales de la distribución de Boltzmann son

$$e^{-\beta\varepsilon_n} = e^{-\beta(n/2\beta)} = e^{-n/2} \tag{31.21}$$

Sustituyendo esta ecuación en la expresión de la función de partición,

$$q = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n/2} = 1 + e^{-1/2} + e^{-1} + \ldots + e^{-\infty} \tag{31.22}$$
$$= \frac{1}{1 - e^{-1/2}} = 2.54$$

Usando este valor para la función de partición, la probabilidad de ocupación de los tres primeros niveles ($n = 0$, 1 y 2) que corresponde a este nuevo espaciado es

$$p_0 = \frac{e^{-\beta\varepsilon_0}}{q} = \frac{e^{-0}}{2.54} = 0.394 \tag{31.23}$$
$$p_1 = \frac{e^{-\beta\varepsilon_1}}{q} = \frac{e^{-1/2}}{2.54} = 0.239$$
$$p_2 = \frac{e^{-\beta\varepsilon_2}}{q} = \frac{e^{-1}}{2.54} = 0.145$$

La comparación con las probabilidades del sistema previo de la Ecuación (31.20) ilustra algunos resultados de interés. En primer lugar, con el decrecimiento del espaciado de los niveles de energía, disminuye la probabilidad de ocupación del nivel de energía más bajo ($n = 0$), mientras la probabilidad de ocupación de los demás niveles se incrementa. Este cambio se refleja en las probabilidades; el valor de la función de partición también ha aumentando. Ya que la función de partición representa la suma de los términos de probabilidad para todos los niveles de energía, un aumento de la función de partición refleja un incremento de la probabilidad de ocupación de los niveles de energía más elevados. Esto es, la función de partición proporciona una medida del número de niveles de energìa ocupados para un valor dado de β.

PROBLEMA EJEMPLO 31.4

Para el ejemplo precedente presentado con un espaciado disminuido de los niveles de energía, ¿cuál es la probabilidad de encontrar un oscilador en los estados $n \geq 3$?

Solución

Usamos el cálculo del ejemplo previo para obtener que

$$\sum_{n=3}^{\infty} p_n = 1 - (p_0 + p_1 + p_2) = 0.222$$

Consistente con la discusión, con la reducción del espaciado la probabilidad de ocupación de los niveles de energía más elevados ha aumentando sustancialmente.

31.2.1 Degeneración

Hasta este punto, hemos supuesto que sólo está presente un estado para un nivel de energía dado; sin embargo, cuando se discuten los sistemas atómicos y moleculares, en algunas situaciones hay presentes más de un estado. Los estados múltiples para un nivel de energía dado se refieren como **degeneración**, que se incorpora a la expresión de la función de partición como sigue:

$$q = \sum_n g_n e^{-\beta\varepsilon_n} \tag{31.24}$$

La Ecuación (31.24) es idéntica a la definición previa de q de la Ecuación (31.15) con la excepción de que se ha incluido el factor g_n. Este factor representa el número de

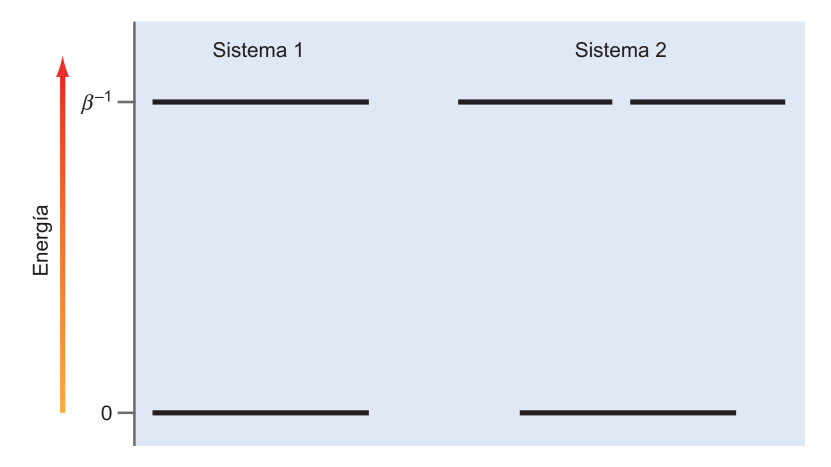


FIGURA 31.7
Ilustración de degeneración. En el sistema 1, hay presentes estados con energía 0 y β^{-1}. En el sistema 2, el espaciado de energía es el mismo, pero a la energía β^{-1} y hay presentes dos estados, de forma que la degeneración para esta energía es dos.

estados presentes en un nivel de energía dado, o degeneración del nivel. La correspondiente expresión de la probabilidad de ocupación del nivel de energía ε_i viene dada por

$$p_i = \frac{g_i e^{-\beta\varepsilon_i}}{q} \tag{31.25}$$

En la Ecuación (31.25), g_i es la degeneración del nivel con energía ε_i, y q está definida en la Ecuación (31.24).

¿Cómo influye la degeneración en la probabilidad? Consideremos la Figura 31.7 en la que se muestra un sistema que tiene estados de energía 0 y β^{-1} junto con un sistema similar en el que se presentan dos estados con energía β^{-1}. La función de partición del primer sistema es

$$q_{sistema1} = \sum_n g_n e^{-\beta\varepsilon_n} = 1 + e^{-1} = 1.37 \tag{31.26}$$

Para el segundo sistema, q es

$$q_{sistema2} = \sum_n g_n e^{-\beta\varepsilon_n} = 1 + 2e^{-1} = 1.74 \tag{31.27}$$

La correspondiente probabilidad de ocupación de un estado con energía β^{-1} para los dos sistemas viene dado por

$$p_{sistema1} = \frac{g_i e^{-\beta\varepsilon_i}}{q} = \frac{e^{-1}}{1.37} = 0.27$$
$$p_{sistema2} = \frac{g_i e^{-\beta\varepsilon_i}}{q} = \frac{2e^{-1}}{1.74} = 0.42 \tag{31.28}$$

Nótese que la probabilidad de ocupación de un estado con energía β^{-1} es mayor para el sistema 2, que tiene degeneración. Este crecimiento refleja el hecho de que ahora hay disponibles dos estados para poblar a esta energía. Sin embargo, este aumento no es simplemente dos veces la del caso no degenerado (sistema 1), ya que el valor de la función de partición cambia también debido a la degeneración.

31.3 Dominio de la distribución de Boltzmann

El criterio de búsqueda de la distribución de Boltzmann, como se ilustra en la Figura 31.5, impone que sea una distribución de energía para la que es máximo el número de microestados correspondientes. Sin embargo, la cuestión que resta es cuán dominante es

la distribución de Boltzmann. Otra vía de aproximación a esta cuestión es preguntar "¿cuál es exactamente la anchura de la curva representada en la Figura 31.5?" ¿Es suficientemente ancha esta distribución para que con un ligero cambio de configuración resulte otra distribución de energía, diferente de la configuración dominante, pero con una probabilidad razonable de ser observada?

Consideremos un conjunto macroscópico aislado de unidades distinguibles.[2] La configuración dominante será la que tenga un mayor número de microestados correspondientes al peso = $W_{máx}$. Además, consideremos una configuración ligeramente diferente teniendo un peso = W y $W < W_{máx}$. Sea α_n el cambio relativo del número de unidades presentes en el n-ésimo estado de energía:

$$\alpha_n = \frac{a'_n - a_n}{a_n} = \frac{\delta_n}{a_n} \tag{31.29}$$

En esta expresión, δ_n es simplemente el cambio del número de ocupación del nivel a_n, en alguna nueva configuración (denotado por a'_n) relativa al número de ocupación correspondiente a la configuración dominante. Al estar el sistema aislado obliga que se conserven el número de partículas y la cantidad total de energía, resultando que $\Delta N = 0$ y $\Delta E = 0$. Con estas definiciones, la ratio de $W_{máx}/W$ esta dada por la siguiente ecuación :

$$\frac{W_{máx}}{W} = \frac{\dfrac{N!}{\prod_n a_n!}}{\dfrac{N!}{\prod_n (a_n + \delta_n)!}} = \prod_n \left(a_n + \frac{\delta_n}{2} \right)^{\delta_n} \tag{31.30}$$

La última igualdad de la Ecuación (31.30) se satisface cuando $|\delta_n| << a_n$. La ratio de pesos proporciona una medida del número de microestados asociados a la configuración modificada frente a la distribución de Boltzmann. Debido a que W es muy grande para una serie de moléculas, se usa el logaritmo natural de esta ratio:

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{W_{máx}}{W}\right) &= \sum_n \ln\left(a_n + \frac{\delta_n}{2}\right)^{\delta_n} \\ &= \sum_n \delta_n \ln\left(a_n + \frac{\delta_n}{2}\right) \\ &= \sum_n \delta_n \ln a_n \left(1 + \frac{\delta_n}{2a_n}\right) \\ &= \sum_n \delta_n \ln a_n + \sum_n \delta_n \ln\left(1 + \frac{\delta_n}{2a_n}\right) \end{aligned} \tag{31.31}$$

La última igualdad de la Ecuación (31.31) se puede simplificar usando que $\ln(1 \pm z) = \pm z$ para z pequeño. Como δ_n representa un cambio fraccionario en los números de ocupación correspondientes a la configuración dominante, $\delta_n/2a_n << 1$. Por tanto,

$$\ln\left(\frac{W_{máx}}{W}\right) = \sum_n \delta_n \ln a_n + \sum_n \frac{\delta_n^2}{2a_n} \tag{31.32}$$

Recordando la siguiente definición, que está relacionada con el cambio relativo del número de ocupación con respecto al número de ocupación:

$$\alpha_n = \frac{\delta_n}{a_n} \tag{31.33}$$

[2] Una presentación completa de la siguiente deducción se da en L. K. Nash, "On the Boltzmann Distribution Law," *J. Chemical Education* 59 (1982), 824.

La sustitución de la relación precedente para δ_n da lugar a

$$\ln\left(\frac{W_{máx}}{W}\right) = \sum_n a_n \alpha_n \ln a_n + \sum_n \frac{a_n}{2}(\alpha_n^2) \tag{31.34}$$

$$= \sum_n a_n \alpha_n (\ln a_0 - \beta\varepsilon_n) + \sum_n \frac{a_n}{2}(\alpha_n^2)$$

$$= \sum_n a_n \alpha_n (\ln a_0) - \sum_n \beta\varepsilon_n a_n \alpha_n + \sum_n \frac{a_n}{2}(\alpha_n^2)$$

$$= \ln a_0 \sum_n a_n \alpha_n - \beta \sum_n \varepsilon_n a_n \alpha_n + \sum_n \frac{a_n}{2}(\alpha_n^2)$$

$$= \sum_n \frac{a_n}{2}(\alpha_n^2)$$

El último paso de esta deducción se lleva a cabo haciendo que $\Delta N = 0$ (y la primera suma es igual a cero) y $\Delta E = 0$ (de forma que la segunda suma también es igual a cero). La desviación raiz cuadrática media de los números de ocupación relativos a los de la configuración dominante se define como:

$$\alpha_{rms} = \left[\frac{\sum_n a_n \alpha_n^2}{N}\right]^{1/2} \tag{31.35}$$

Dada esta ecuación, la ratio de pesos correspondiente a la distribución de Boltzmann, $W_{máx}$, y la distribución ligeramente modificada, W, se reduce a

$$\frac{W_{máx}}{W} = e^{N\alpha_{rms}^2/2} \tag{31.36}$$

Para aplicar esta relación a un sistema químico, imaginemos que el sistema de interés es un mol de moléculas, tal que $N = 6.022 \times 10^{23}$. Además, el cambio fraccionario de los números de ocupación será demasiado pequeño, correspondiente a $\alpha_{rms} = 10^{-10}$ (es decir, una parte en 10^{10}). Usando estos valores,

$$\frac{W_{máx}}{W} = e^{\frac{(6.022\times 10^{23})(10^{-20})}{2}} \approx e^{3000}$$

La evaluación del término exponencial resultante producirá un error al sobrepasar la capacidad de su calculadora (salvo que usted tenga una buena calculadora). La ratio de pesos es un número extremadamente grande, y demuestra que un cambio diminuto de la configuración producirá una reducción significativa del peso. Claramente, la anchura de la curva, ilustrada en la Figura 31.5 es extremadamente pequeña en un sistema en el que N es del orden del número de Avogadro, y la distribución más probable es virtualmente la única distribución que se observará en un conjunto macroscópico. Del número total de microestados disponibles en un conjunto de muchas unidades, la gran mayoría de esos microestados corresponde a la configuración dominante y a un subconjunto de configuraciones que difieren de la configuración dominante en cantidades excesivamente pequeñas. De forma que las propiedades macroscópicas del conjunto serán idénticas a las de la configuración dominante. En resumen, las propiedades macroscópicas del conjunto están definidas por la configuración dominante.

31.4 Significado físico de la ley de distribución de Boltzmann

¿Cómo sabemos que existen otras configuraciones si la configuración dominante es todo lo que se espera ver en un sistema en equilibrio? Además, ¿son poco importantes las otras configuraciones no dominantes? Los modernos experimentos son capaces de desplazar

los sistemas del equilibrio y controlarlos conforme se relajan volviendo hacia él. Por tanto, existe la posibilidad de preparar experimentalmente una configuración no dominante de forma que se pueden estudiar estas configuraciones. Una respuesta conceptual imaginativa a esta cuestión la proporcionan los siguientes argumentos lógicos. Primero, consideremos el postulado central de la Mecácina Estadística:

> Cada microestado posible de un conjunto de unidades aislado tiene la misma probabilidad.

¿Cómo se sabe que este postulado es cierto? Por ejemplo, imaginemos una colección de 100 osciladores que tienen 100 cuantos de energía. El número total de microestados disponibles para este sistema es del orden de10^{200}, que es un número extremadamente grande. Ahora, imaginemos que llevamos a cabo un experimento en el que se mide el contenido de energía de cada oscilador de forma que se pueden establecer los correspondientes microestados. Suponemos también que se puede realizar una medida cada 10^{-9} s (1 nanosegundo) de forma que se pueden medir los microestados a una velocidad de 10^9 microestados por segundo. Incluso con una determinación rápida de microestados tardaríamos 10^{191} s para enumerar todos y cada uno de los posibles microestados, ¡un tiempo que es mucho mayor que la edad del universo! En otras palabras, el postulado central no se puede verificar experimentalmente. Sin embargo, operaremos con la suposición de que el postulado central es cierto porque las descripciones mecanoestadísticas de los sistemas químicos han proporcionado descripciones precisas y con éxito en los sistemas macroscópicos.

Incluso si se supone la validez del postulado central, se mantine el interrogante de su significado. Para ganar profundidad en esta cuestión, consideremos una colección grande o macroscópica de osciladores distinguibles e idénticos. Además, la colección está aislada resultando que son constantes la energía total y el número de osciladores. Finalmente, los osciladores son libres para intercambiar energía, de forma que se puede alcanzar cualquier configuración (y, por tanto, cualquier microestado). El sistema es libre para evolucionar, y se observan los siguientes hechos:

1. Todos los microestados son igualmente probables; sin embargo, hay mayor probabilidad de observar un microestado asociado a la configuración dominante.
2. Como se ha demostrado en la Sección previa, las configuraciones que tienen un número significativo de microestados sólo será infinitesimalmente diferente de la configuración dominante. Las propiedades macroscópicas del sistema serán idénticas a las de la configuración dominante. Por tanto, con probabilidad abrumadora, se observará un estado macroscópico del sistema caracterizado por la configuración dominante.
3. El control continuado del sistema produce la observación de las propiedades macroscópicas de los sistemas que aparecen inalterados, pese a que la energía se está intercambiando entre los osciladores del conjunto. Este estado macroscópico del sistema se llama **estado de equilibrio**.
4. Dados los puntos 1 a 3, el estado de equilibrio de un sistema está caracterizado por la configuración dominante.

Esta progresión lógica nos aporta una conclusión importante: *la ley de distribución de Boltzmann describe la distribución de energía asociada a los sistemas químicos en equilibrio*. En términos de probabilidad, el hecho de que todos los microestados tengan la misma probabilidad de ser observados no implica igual probabilidad de observar todas las configuraciones. Como se ilustra en la Sección 31.3, la inmensa mayoría de microestados corresponde a la distribución de Boltzmann, por tanto obliga a que la configuración más probable que se observará es la caracterizada por la distribución de Boltzmann.

31.5 La definición de β

El uso de la distribución de Boltzmann requiere una definición operativa de β, preferiblemente si esta cantidad se define en términos de variables medibles del sistema. Tal definición se puede deducir considerando la variación del peso, W, en función de la energía total contenida en un conjunto de unidades, E. Para empezar, imaginemos un conjunto de 10 osciladores que tiene sólo tres cuantos de energía total. En esta situación, la mayoría de los osciladores ocupan los estados de energía más bajos, y el peso correspondiente a la configuración dominante será pequeño. Sin embargo, conforme se deposita energía en el sistema, los osciladores irán ocupando estados de energía más elevada y el denominador de la Ecuación (31.4) se reducirá, provocando un aumento de W. Por tanto, es de esperar que E y W estén correlacionados .

La relación entre E y W se puede determinar tomando el logaritmo natural en la Ecuación (31.4):

$$\ln W = \ln N! - \ln \prod_n a_n! \qquad (31.37)$$

$$= \ln N! - \sum_n \ln a_n!$$

Estamos interesados en el cambio de W con respecto a E, una relación que requiere la diferencial total de W:

$$d \ln W = -\sum_n d \ln a_n! \qquad (31.38)$$

$$= -\sum_n \ln a_n da_n$$

El resultado de la Ecuación (31.38) se ha deducido usando la aproximación de Stirling para evaluar $\ln(a_n!)$ y reconociendo que $\sum_n da_n = 0$. La simplificación de la Ecuación (31.38) se completa usando la relación de Boltzmann para definir la ratio entre el número de ocupación de un nivel de energía arbitrario, ε_n, con respecto al nivel de energía más bajo o fundamental ($\varepsilon_0 = 0$):

$$\frac{a_n}{a_0} = \frac{\dfrac{Ne^{-\beta\varepsilon_n}}{q}}{\dfrac{Ne^{-\beta\varepsilon_o}}{q}} = e^{-\beta\varepsilon_n} \qquad (31.39)$$

$$\ln a_n = \ln a_0 - \beta\varepsilon_n \qquad (31.40)$$

En los pasos precedentes, la función de partición, q y N son iguales y simplemente se cancelan. Tomando esta expresión para $\ln(a_n)$ y sustituyendo en la Ecuación (31.38) da lugar

$$d \ln W = -\sum_n (\ln a_0 - \beta\varepsilon_n) da_n \qquad (31.41)$$

$$= -\ln a_0 \sum_n da_n + \beta \sum_n \varepsilon_n da_n$$

La primera suma en la Ecuación (31.41) representa el cambio total de los números de ocupación, y es igual al cambio del número total de osciladores del sistema. Debido a que el sistema es cerrado con respecto al número de osciladores, $dN = 0$ y la primera suma es también igual a cero. El segundo término representa el cambio de la energía total del sistema (dE) que acompaña la deposición de energía en el sistema:

$$\sum_n \varepsilon_n da_n = dE \qquad (31.42)$$

Finalmente de esta última igualdad se deduce la relación entre β, el peso y la energía total:

$$d \ln W = \beta dE \qquad (31.43)$$

Esta última igualdad es muy notable y proporciona una profundidad significativa del significado físico de β. Comenzamos reconociendo que el peso se incrementa en proporción a la energía disponible del sistema, y β es simplemente la constante de proporcionalidad de

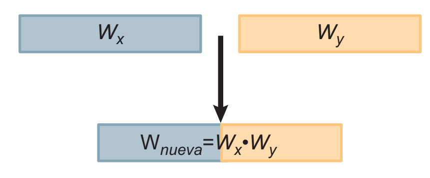


FIGURA 31.8
Dos conjuntos de unidades distinguibles, denotado por x e y se ponen en contacto térmico.

esta relación. El análisis de las unidades de la Ecuación (31.43) también demuestra que β debe tener unidades de energía inversa, tal como se indujo previamente.

Asociar β con las variables medibles del sistema es el último paso de la deducción de una definición completa de la distribucion de Boltzmann. Este paso se puede completar mediante el siguiente experimento conceptual. Imaginemos dos sistemas separados, de unidades distinguibles, en equilibrio, que tienen asociados los pesos W_x y W_y. A continuación, estos colectivos se ponen en contacto térmico, y se permite que el sistema compuesto evolucione hacia el equilibrio, como se ilustra en la Figura 31.8. Además, el sistema compuesto se aísla del medio, de forma que la energía total disponible en el sistema compuesto es la suma de la energía contenida en los colectivos individuales. El peso total del sistema combinado, inmediatamente después de establecer el contacto térmico, es el producto de W_x por W_y. Si los dos sistemas están inicialmente en condiciones de equilibrio diferentes, el peso instantáneo del sistema compuesto será menor que el peso del sistema compuesto en equilibrio. Ya que el peso compuesto aumenta conforme se aproxima al equilibrio

$$d(W_x \cdot W_y) \geq 0 \tag{31.44}$$

Esta desigualdad se puede simplificar aplicando la regla de la cadena para la diferenciación (*véase* el Suplemento de Matemáticas):

$$\begin{gathered} W_y dW_x + W_x dW_y \geq 0 \\ \frac{dW_x}{W_x} + \frac{dW_y}{W_y} \geq 0 \\ d\ln W_x + d\ln W_y \geq 0 \end{gathered} \tag{31.45}$$

De la sustitución de la Ecuación (31.43) en la última expresión de la Ecuación (31.45) resulta

$$\beta_x dE_x + \beta_y dE_y \geq 0 \tag{31.46}$$

donde β_x y β_y son los valores correspondientes de β asociados a los colectivos iniciales x e y. Do forma correspondiente, dE_x y dE_y indican el cambio de la energía total de los colectivos individuales. Como el sistema compuesto está aislado del medio, cualquier cambio de energía del colectivo x se debe compensar con el correspondiente cambio en el colectivo y:

$$\begin{gathered} dE_x + dE_y = 0 \\ dE_x = -dE_y \end{gathered} \tag{31.47}$$

Ahora, si dE_x es positivo, entonces por la Ecuación (31.46),

$$\beta_x \geq \beta_y \tag{31.48}$$

¿Se puede interpretar el resultado precedente en términos de las variables del sistema? Esta cuestión se puede responder considerando lo siguiente. Si dE_x es positivo, la energía fluye en el colectivo x procedente del colectivo y. La Termodinámica obliga a que debido a que la temperatura es una medida de la energía cinética interna, un crecimiento de la energía irá acompañado por un aumento de la temperatura del colectivo x. También se dará una correspondiente disminución de la temperatura en el colectivo y. Por tanto, antes de establecer el equilibrio, las consideraciones termodinámicas obligan a que

$$T_y \geq T_x \tag{31.49}$$

Para que sean ciertas las Ecuaciones (31.48) y (31.49), β debe estar inversamente relacionada con T. Además, a partir del análisis de unidades de la Ecuación (31.43) sabemos que β debe tener unidades de energía inversa. Este requerimiento se cumple incluyendo una constante de proporcionalidad en la relación entre β y T, resultando la expresión final para β:

$$\beta = \frac{1}{kT} \tag{31.50}$$

La constante de la Ecuación (31.50), k, se denomina **constante de Boltzmann** y tiene un valor numérico de 1.381×10^{-23} J K^{-1}. El producto de k por el número de Avo-

gadro es igual a R, la constante de los gases ideales (8.314 J mol^{-1} K^{-1}). Pese a que el julio es la unidad SI de energía, mucha información relativa a los niveles de energía moleculares se deduce de medidas espectroscópicas, generalmente expresadas en unidades de **número de ondas** (cm^{-1}). El número de ondas es simplemente el número de ondas de un campo electromagnético por centímetro. La conversión de números de ondas a julios se efectúa multiplicando la cantidad en número de ondas por la constante de Planck, h, y la velocidad de la luz, c. En el Problema Ejemplo 31.5, los niveles de energía vibracional del I_2 están dados como la frecuencia vibracional del oscilador, $\tilde{\nu}$ = 208 cm^{-1}. Usando esta información espectroscópica, las energías de los niveles vibracionales en julios son

$$E_n = nhc\tilde{\nu} = n(6.626\times10^{-34}\,\text{J s})(3\times10^{10}\,\text{cm s}^{-1})(208\ \text{cm}^{-1}) \tag{31.51}$$
$$= n(4.13\times10^{-21}\,\text{J})$$

A veces no es conveniente la conversión del número de ondas a julios. En tales casos, la constante de Boltzmann se puede expresar en unidades de números de onda en lugar de julios, donde k = 0.695 cm^{-1} K^{-1}. En este caso, se pueden usar las cantidades espectroscópicas en número de ondas directamente cuando se evalúan las funciones de partición y otras expresiones mecanoestadísticas.

PROBLEMA EJEMPLO 31.5

La frecuencia vibracional del I_2 es 208 cm^{-1}. ¿Cuál es la probabilidad del I_2 de poblar el nivel vibracional $n = 2$ si la temperatura molecular es 298 K?

Solución

Los niveles de energía vibracional molecular se pueden modelar como osciladores armónicos; por tanto, este problema se puede resolver empleando una estrategia idéntica a la que acabamos de presentar. Para evaluar la función de partición q, el "truco" usado anteriormente fue escribir la función de partición mediante una serie y usar la expresión de la serie equivalente:

$$q = \sum_n e^{-\beta\varepsilon_n} = 1 + e^{-\beta hc\tilde{\nu}} + e^{-2\beta hc\tilde{\nu}} + e^{-3\beta hc\tilde{\nu}} + \ldots$$
$$= \frac{1}{1 - e^{-\beta hc\tilde{\nu}}}$$

Ya que $\tilde{\nu}$ = 208 cm^{-1} y T = 298 K, la función de partición es

$$q = \frac{1}{1 - e^{-\beta hc\tilde{\nu}}} = \frac{1}{1 - \exp\left[-\left(\dfrac{(6.626\times10^{-34}\,\text{J s})(3.00\times10^{10}\,\text{cm s}^{-1})(208\ \text{cm}^{-1})}{(1.38\times10^{-23}\,\text{J K}^{-1})(298\ \text{K})}\right)\right]}$$
$$= \frac{1}{1 - e^{-1}} = 1.58$$

Entonces se usa este resultado para evaluar la probabilidad de ocupación del segundo estado vibracional ($n = 2$) del siguiente modo :

$$p_2 = \frac{e^{-2\beta hc\tilde{\nu}}}{q} = \frac{\exp\left[-2\left(\dfrac{(6.626\times10^{-34}\,\text{J s})(3.00\times10^{10}\,\text{cm s}^{-1})(208\ \text{cm}^{-1})}{(1.38\times10^{-23}\,\text{J K}^{-1})(298\ \text{K})}\right)\right]}{1.58} = 0.086$$

El último resultado del Problema Ejemplo 31.5 resulta familiar. Trabajamos anteriormente en este Capítulo con un ejemplo idéntico en el que el espaciado de los niveles de energía era igual a β^{-1} (caso 1 de la Figura 31.6) y determinamos la probabilidad de poblar los estados para los que n = 0, 1 y 2. Este ejemplo previo combinado con el

ejemplo molecular que acabamos de presentar ilustra que el término exponencial $\beta\varepsilon_n$ de la distribución de Boltzmann y de la función de partición se puede interpretar como un término comparativo que describe la ratio de energía necesaria para poblar un nivel dado de energía para la energía térmica disponible del sistema, cuantificada por kT. Los niveles de energía que son significativamente más altos que kT no hay probabilidad de que se pueblen, mientras que lo contrario es cierto para los niveles de energía que son bajos en relación a kT.

El Problema Ejemplo 31.5 es una reminiscencia del desarrollo presentado en el Capítulo 19 en el que se presentó el uso de la ley de distribución de Boltzmann para predecir la población relativa de los estados vibracional y rotacional y el efecto de estas poblaciones sobre las intensidades de transición vibracional y rotacional. Además, se subrayó en el Capítulo 29 el papel de la distribución de Boltzmann en la espectroscopía de resonancia magnética (RMN) y además se explora en el siguiente Problema Ejemplo.

PROBLEMA EJEMPLO 31.6

En espectroscopía RMN, la separación de energía entre los estados de espín se crea situando los núcleos en un campo magnético. Los protones tienen dos posibles estados de espín: +1/2 y −1/2. La separación de energía entre estos dos estados, ΔE, depende de la intensidad del campo magnético, y está dada por

$$\Delta E = g_N \beta_N B = (2.82 \times 10^{-26}\ \mathrm{J\ T^{-1}})B$$

donde B es la intensidad del campo magnético en teslas (T). También, g_N y β_N son el factor nuclear y el magnetón nuclear del protón, respectivamente (*véase* Sección 29.1). Los primeros espectrómetros RMN empleaban intensidades de campo magnético de aproximadamente 1.45 T. ¿Cual es la ratio de la población entre los dos estados de espín dando esta intensidad de campo magnético y T = 298 K?

Solución

Usando la distrobución de Boltzmann, el número de ocupación de los niveles de energía esta dado por

$$a_n = \frac{Ne^{-\beta\varepsilon_n}}{q}$$

donde N es el número de partículas, ε_n es la energía asociada al nivel de interés, y q es la función de partición. Usando la ecuación precedente la ratio de los números de ocupación viene dada por

$$\frac{a_{1/2}}{a_{-1/2}} = \frac{\dfrac{Ne^{-\beta\varepsilon_{1/2}}}{q}}{\dfrac{Ne^{-\beta\varepsilon_{-1/2}}}{q}} = e^{-\beta\left(\varepsilon_{1/2}-\varepsilon_{-1/2}\right)} = e^{-\beta\Delta E}$$

Sustituyendo ΔE y β (y llevando cuidado en la cancelación de unidades), la ratio de los números de ocupación está dada por

$$\frac{a_{1/2}}{a_{-1/2}} = e^{-\beta\Delta E} = \exp\left[\frac{-(2.82\times10^{-26}\ \mathrm{J\ T^{-1}})(1.45\ \mathrm{T})}{(1.38\times10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}})(298\ \mathrm{K})}\right]$$
$$= e^{-(9.94\times10^{6})} = 0.999990$$

En otras palabras, en este sistema el espaciado de energía es significativamente menor que la energía disponible (kT) de forma que el estado de espín de energía alta está poblado en un grado significativa y es casi igual a la población del estado de energía más bajo.

Para lecturas adicionales

Chandler, D., *Introduction to Modern Statistical Mechanics*. Oxford, New York, 1987.
Hill, T., *Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications*. Dover, New York, 1956.
McQuarrie, D., *Statistical Mechanics*. Harper & Row, New York, 1973.
Nash, L. K., "*On the Boltzmann Distribution Law.*" J. Chemical Education 59 (1982), 824.
Nash, L. K., *Elements of Statistical Thermodynamics*. Addison-Wesley, San Francisco, 1972.
Noggle, J. H., *Physical Chemistry*. HarperCollins, New York, 1996.

Vocabulario

configuración
configuración dominante
constante de Boltzmann
degeneración
distribución de Boltzmann
estado de equilibrio
función de partición
índice configuracional
microestado
número de ocupación
número de ondas
peso

Cuestiones sobre conceptos

C31.1 ¿Cuál es la diferencia entre una configuración y un microestado?

C31.2 ¿Cómo se calcula el número de microestados asociado a una configuración dada?

C31.3 ¿Qué es un número de ocupación? ¿Cómo se usa este número para describir las distribuciones de energía?

C31.4 Explique el significado de la distribución de Boltzmann. ¿Qué describe esta distribución?

C31.5 ¿Qué es degeneración? ¿Puede relacionar conceptualmente la expresión de la función de partición sin degeneración con la que considera la degeneración?

C31.6 ¿Cuál es la relación de β con la temperatura? ¿Cuáles son las unidades de kT?

Problemas

P31.1

a. ¿Cuál es el número de microestados posibles, asociados al lanzamiento de una moneda N veces sacando H veces cara y T veces cruz?

b. Para una serie de 1000 lanzamientos, ¿cuál es el número total de microestados asociados a 50% de caras y 50% de cruces?

c. ¿Cuánto menos probable es el resultado en el que la moneda caiga 40% caras y 60% cruces?

P31.2

a. Compruebe que el resultado más probable de una serie de N lanzamientos de moneda es $N/2$ caras y $N/2$ cruces, ¿cuál es la expresión de W_{max} correspondiente a este resultado?

b. Dada su respuesta del apartado (a), deduzca la siguiente relación entre el peso de un resultado distinto del más probable y $W_{máx}$:

$$\log\left(\frac{W}{W_{máx}}\right) = -H\log\left(\frac{H}{N/2}\right) - T\log\left(\frac{T}{N/2}\right)$$

c. Podemos definir la desviación de un resultado dado del más probable usando un "indice de desviación", $\alpha = (H-T)/N$. demuestre que el número de caras o cruces se puede expresar como $H = (N/2)(1+\alpha)$ y $T = (N/2)(1-\alpha)$.

d. Finalmente, demuestre que $W/W_{máx} = e^{-N\alpha^2}$.

P31.3 Consideremos el caso de 10 osciladores y ocho cuantos de energía. Determine la configuración dominante de energía para este sistema identificando las configuraciones de energía y calcule los pesos correspondientes. ¿Cuál es la probabilidad de observar la configuración dominante?

P31.4 Determine el peso asociado a los siguientes repartos de cartas:

a. Teniendo cinco cartas cualquiera

b. Teniendo cinco cartas del mismo palo (conocido por "color")

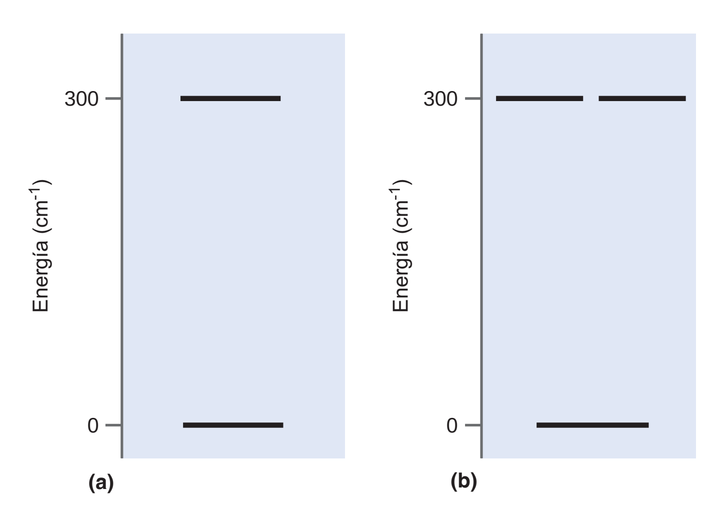
P31.5 Para un sistema de dos niveles, el peso de una distribución de energía dada se puede expresar en términos del número de sistemas, N y el número de sistemas ocupando el

estado excitado, n_1. ¿Cuál es la expresión del peso en términos de estas cantidades?

P31.6 La probabilidad de ocupación de un exado excitado dado, p_i, está dada por $p_i = n_i/N = e^{-\beta\varepsilon_i}/q$, donde n_i es el número de ocupación del estado de interés, N es el número de partículas, y ε_i es la energía del nivel de interés. Demuestre que la expresión precedente es independiente de la definición de energía del estado más bajo.

P31.7 La presión barométrica se puede comprender usando la distribución de Boltzmann. La energía potencial asociada con una altura dada por encima de la superficie de la Tierra es mgh, donde m es la masa de la partícula de interés, g es la aceleración de la gravedad y h es la altura. Usando esta definición de energía potencial, deduzca la expresión siguiente para la presión: $P = P_o\, e^{-mgh/kT}$. Suponiendo que la temperatura permanece en 298 K, ¿qué presiones esperamos que tengan N_2 y O_2 en la tropopausa, el límite entre la troposfera y la estratosfera aproximadamente a 11 km por encima de la superficie de la Tierra? En la superficie de la Tierra, la composición del aire es aproximadamente 78% N_2, 21% O_2 y el 1% restante es de otros gases.

P31.8 Consideremos los diagramas de niveles de energía siguientes:



a. ¿A qué temperatura la probabilidad de ocupación del segundo nivel de energía será 0.15 para los estados descritos en la parte (a) de la figura?

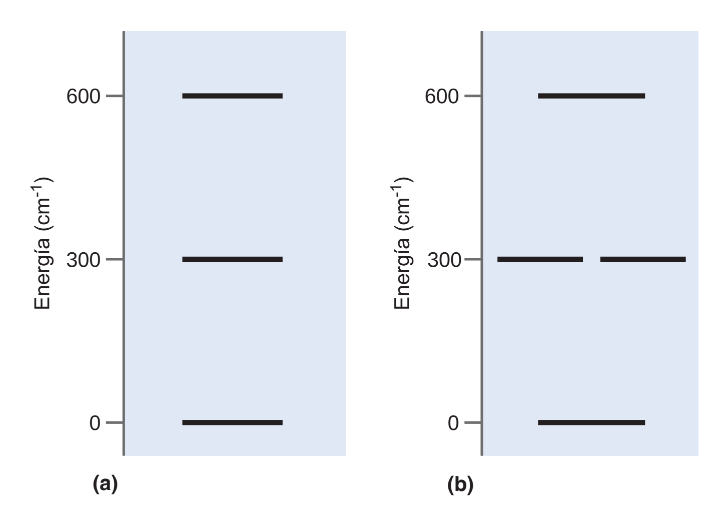
b. Lleve a cabo el cálculo correspondiente a los estados descritos en la parte (b) de la figura. Antes de comenzar el cálculo, ¿esperamos que la temperatura sea más alta o más baja que la determinada en el apartado (a) de este problema? ¿Por qué?

P31.9 Consideremos los diagramas de niveles de energía siguientes, modificando los del Problema P31.8 añadiendo otro estado excitado con energía 600 cm^{-1}:

a. ¿A qué temperatura la probabilidad de ocupación del segundo nivel de energía será 0.15 para los estados descritos en la parte (a) de la figura?

b. Lleve a cabo el cálculo correspondiente a los estados descritos en la parte (b) de la figura.

(Pista: Puede encontrar este problema fácil de resolver numéricamente usando una hoja de cálculo como Excel.)



P31.10 Consideremos las siguientes series de poblaciones para cuatro niveles de energía igualmente espaciados:

ε/k (K)	Serie A	Serie B	Serie C
300	5	3	4
200	7	9	8
100	15	17	16
0	33	31	32

a. Demuestre que las series tienen la misma energía.

b. Determine cual de las series es la más probable.

c. Para la serie más probable ¿es la distribución de energía consistente con la distribución de Boltzmann?

P31.11 Una serie de 13 estados ocupados por partículas con energías de 0, 100 y 200 cm^{-1}. Calcule la energía total y el número de microestados para las configuraciones de energía siguientes:

a. $a_0 = 8$, $a_1 = 5$ y $a_2 = 0$

b. $a_0 = 9$, $a_1 = 3$ y $a_2 = 1$

c. $a_0 = 10$, $a_1 = 1$ y $a_2 = 2$

¿Cualquiera de estas configuraciones corresponde a la distribución de Boltzmann?

P31.12 Para una serie de niveles no degenerados con energía $\varepsilon/k = 0$, 100 y 200 K, calcule la probabilidad de ocupación de cada estado cuando $T = 50$, 500 y 5000 K. Conforme la temperatura continúa creciendo, las probabilidades alcanzarán un valor límite. ¿Cuál es el este valor límite?

P31.13 Consideremos una colección de moléculas en la que cada molécula tiene dos niveles de energía no degenerados que están separados por 6000 cm^{-1}. Las medidas de la población de los niveles demuestran que hay 8 veces más moléculas en el estado fundamental que en el estado superior. ¿Cuál es la temperatura de la colección?

P31.14 El núcleo de ^{13}C es una partícula de espín 1/2 como es un protón. Sin embargo, el desdoblamiento de energía para un campo de intensidad dada es aproximadamente 1/4 de la energía de un protón. Usando un imán de 1.45 T como en el Problema Ejemplo 31.6, ¿cuál es la ratio de poblaciones de los estados de espín excitados y el fundamental para el ^{13}C a 298 K?

P31.15 El ^{14}N es una partícula de espín 1 de forma que los niveles de energía están a 0 y $\pm\gamma B\hbar$, donde γ es la razón giromagnética y B la intensidad del campo magnético. En un campo de 4.8 T, el desdoblamiento de energía entre dos estados de espín cualesquiera, expresados como frecuencia de resonancia, es 14.45 MHz. Determine los números de ocupación de los tres estados de espín a 298 K.

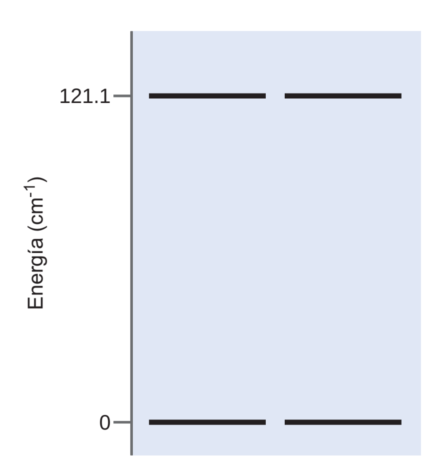
P31.16 La frecuencia vibracional del I_2 es 208 cm^{-1}. ¿A qué temperatura será la población del primer estado excitado la mitad de la del estado fundamental?

P31.17 La frecuencia vibracional del Cl_2 es 525 cm^{-1}. ¿Será más alta o más baja la temperatura con relación al I_2 (*véase* el Problema P31.16) a la que la población del primer estado vibracional excitado es la mitad de la del estado fundamental? ¿Cuál es esta temperatura?

P31.18 Determine la función de partición para los grados de libertad vibracional del Cl_2 ($\tilde{\nu}$ = 525 cm-^{1}) y calcule la probabilidad de ocupación del primer nivel excitado vibracional a 300 y 1000 K. Determine la tempertaura a la que se observan probabilidades idénticas para el F_2 ($\tilde{\nu} = 917$ cm^{-1}).

P31.19 Un sistema de dos niveles se caracteriza por una separación de energía de 1.3×10^{-18} J. ¿A qué temperatura será la población del estado fundamental 5 veces mayor que la del estado excitado?

P31.20 Se ilustran aquí los dos niveles de energía más bajos de la molécula de NO:



Determine la probabilidad de ocupación de uno de los estados de energía más altos a 100, 500 y 2000 K.

Simulaciones, animaciones y problemas basados en la Web

W31.1 En esta simulación se explora el comportamiento de la función de partición del oscilador armónico con la temperatura y la frecuencia del oscilador. Se estudia la variación de q con la frecuencia de un oscilador en el que $\tilde{\nu} = 1000$ cm^{-1}, y se estudia la variación de las contribuciones de los niveles individuales a la función de partición a una temperatura dada. Además, se describe la variación de las contribuciones de los niveles a temperatura fija, pero variado la frecuencia del oscilador. Esta simulación permite profundizar en los elementos de la función de partición y la variación de esta función con la temperatura y el espaciado de los niveles de energía.

CAPÍTULO 32

Conjuntos y funciones de partición moleculares

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

La relación entre la descripción microscópica de las moléculas individuales y las propiedades macroscópicas de un conjunto de moléculas es un concepto central de la mecánica Estadística. En este capítulo se desarrolla la relación entre la función de partición que describe un conjunto de partículas no interactuantes y la que describe una molécula individual. Demostramos que la función de partición molecular se puede descomponer en el producto de las funciones de partición de cada grado de libertad energético y deducimos la forma funcional de esas funciones de partición. Los conceptos compendiados en este capítulo proporcionan el fundamento básico en el que reside la Termodinámica Estadística. ■

32.1 El conjunto canónico

Un **conjunto** se define como una colección de unidades idénticas o réplicas de un sistema. Por ejemplo, un mol de agua se puede concebir como un conjunto de un número de Avogadro de unidades idénticas de moléculas de agua. El conjunto proporciona un concepto teórico mediante el que se pueden relacionar las propiedades microscópicas de la materia con las correspondientes propiedades termodinámicas del sistema, tal como expresa el siguiente postulado:

> El valor medio de una propiedad del conjunto corresponde al valor promediado en el tiempo de la correspondiente propiedad macroscópica del sistema.

¿Qué significa este postulado? Imagine las unidades individuales del conjunto muestreando el espacio de energía disponible; se mide al mismo tiempo el contenido de energía de cada unidad y se usan las energías de las unidades medidas para determinar la energía media del conjunto. De acuerdo con el postulado, esta energía será equivalente a la energía media del conjunto, medida a lo largo del tiempo. Esta idea, formulada por vez primera por J. W. Gibbs a finales de 1800, se sitúa en el corazón de la Termodinámica Estadística y se explora en este capítulo.

Para conectar los valores medios del conjunto y las propiedades termodinámicas, comenzamos imaginando una colección de copias idénticas del sistema, como se ilustra en la Figura 32.1. Estas copias del sistema se mantienen fijas en el espacio, de forma que

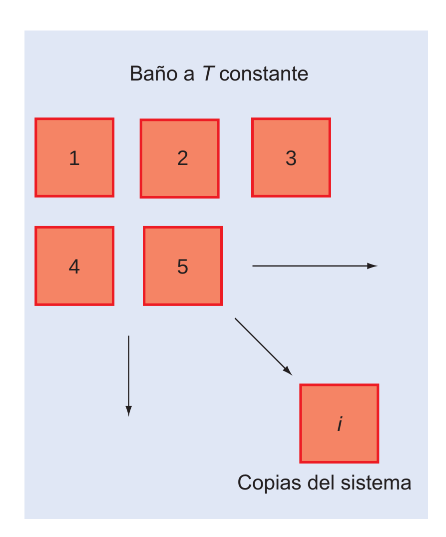


FIGURA 32.1
El conjunto canónico está compuesto por un conjunto de sistemas idénticos que tienen fija la temperatura, el volumen y el número de partículas. Las unidades están embebidas en un baño a T constante. Las flechas indican que el conjunto está compuesto por un número infinito de copias del sistema.

son dintinguibles. El volumen, V, la temperatura, T, y el número de partículas de cada sistema, N, son constantes. Un conjunto en el que V, T y N son constantes se conoce como **conjunto canónico**. El término canónico significa "por la práctica común" debido a que este es el conjunto que se emplea, salvo que el problema de interés disponga que se mantengan constantes otras variables. Nótese que para construir otros tipos de conjuntos pueden ser constantes otras cantidades. Por ejemplo, si N, V y la energía se mantienen fijas, el correspondiente conjunto se denomina *microcanónico*. Sin embargo, para los propósitos de este texto es suficiente el conjunto canónico .

En el conjunto canónico, cada miembro del conjunto se introduce en un baño a temperatura tal que la energía del conjunto total es constante. Además, las paredes que definen el volumen de las unidades pueden conducir el calor, permitiendo el intercambio de energía con el medio. El reto es ligar el desarrollo estadístico presentado en el capítulo previo con una descripción estadística similar para este conjunto. Comenzamos considerando la energía total del conjunto, E_c, que está dada por

$$E_c = \sum_i a_{(c)i} E_i \tag{32.1}$$

En la Ecuación (32.1), los términos $a_{(c)i}$ son los números de ocupación correspondientes al número de miembros del conjunto que tienen energía E_i. Procediendo exactamente como en el capítulo previo, el peso, W_c, asociado a una configuración de energía específica de los N_c miembros del conjunto, está dado por

$$W_c = \frac{N_c!}{\prod_i a_{(c)i}!} \tag{32.2}$$

Esta relación se puede usar para deducir la probabilidad de encontrar una unidad del conjunto con energía E_i:

$$p(E_i) = \frac{W_i e^{-\beta E_i}}{Q} \tag{32.3}$$

Las Ecuación (32.3) parece muy similar a la expresión de la probabilidad deducida previamente. En esta ecuación, W_i se puede interpretar como el número de estados presentes con una energía dada E_i. La cantidad Q de la Ecuación (32.3) se conoce como **función de partición canónica** y se define como sigue:

$$Q = \sum_i e^{-\beta E_i} \tag{32.4}$$

En la Ecuación (32.4), la suma se extiende a todos los niveles de energía. La probabilidad definida en la Ecuación (32.3) depende de dos factores: W_i o el número de estados presentes con una energía dada que se incrementará con la energía y un término de Boltzmann $e^{-\beta E_i / Q}$ que describe la probabilidad de que una unidad del conjunto tenga energía E_i, que decrece exponencialmente con la energía. En la Figura 32.2 se describe el comportamiento genérico de cada término con la energía. El producto de estos términos pasa por un máximo correspondiente a la energía del conjunto medio. La figura ilustra que las unidades individuales del conjunto tendrán una energía que es igual a o extremadamente próxima a la energía media, y que serán muy raras las unidades que tengan energía lejana de ese valor. La experiencia nos dice que esto es así. Imagine una piscina de baño llena de agua, dividida en unidades de un litro. Si el termómetro de la pared de la piscina indica que la temperatura del agua es 18°C, hacer divisiones en la piscina no nos creará la preocupación de que el litro de agua inmediatamente debajo de su cabeza se congele espontáneamente. Esto es, la temperatura medida en una parte de la piscina es suficiente para caracterizar la temperatura del agua en cualquier parte de la piscina. La Figura 32.2 proporciona una ilustración de los aspectos estadísticos que subrayan esta expectación.

La amplia mayoría de sistemas del conjunto tienen energía $\langle E \rangle$; por tanto, las propiedades termodinámicas de la unidad son representativas de las propiedades termodinámicas del conjunto, demostrando la relación entre las unidades microscópicas y el

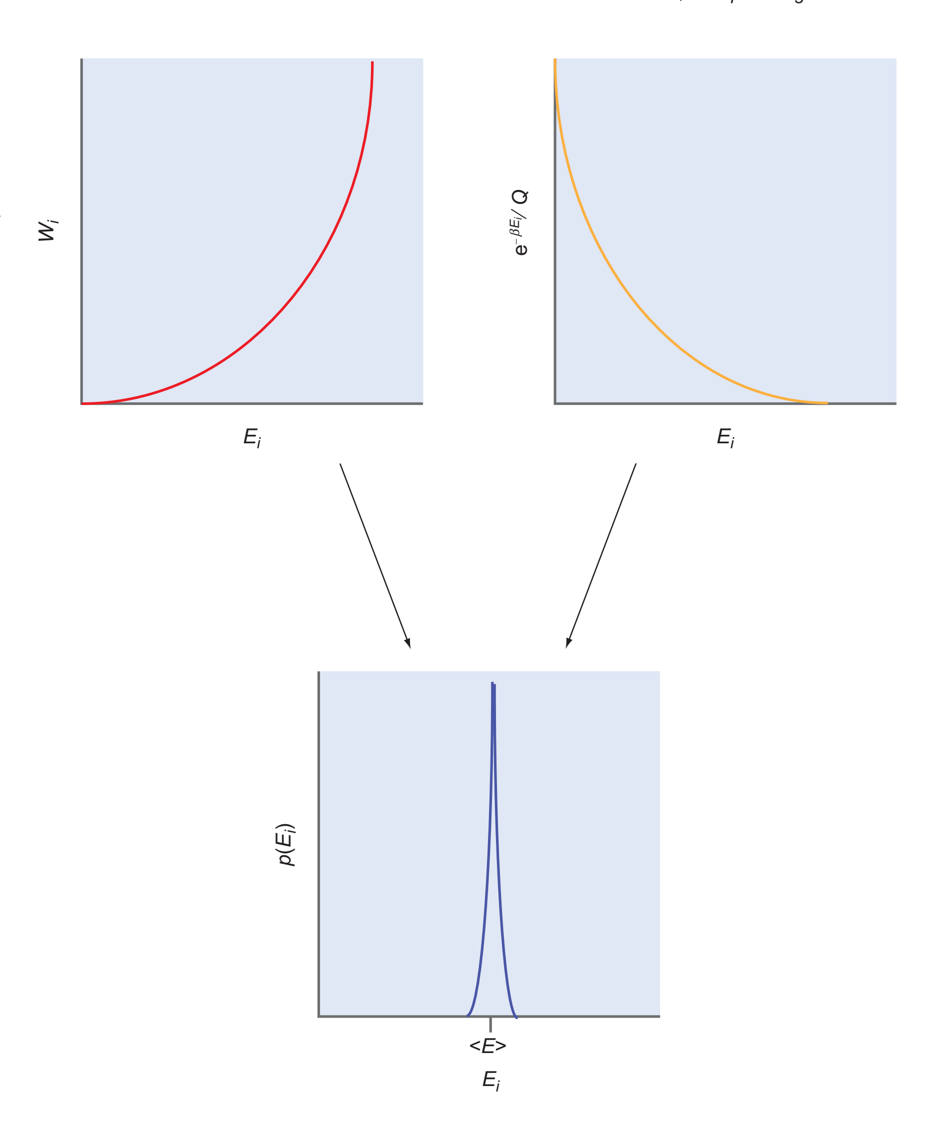


FIGURA 32.2
Para el conjunto canónico, la probabilidad de que un miembro del conjunto tenga una energía dada depende del producto de W_i, número de estados presentes con una energía dada, por la función de distribución de Boltzmann del conjunto. El producto de estos dos factores da lugar a una distribución de probabilidad que es muy aguda en torno a la energía media, <E>.

conjunto macroscópico. Para disponer de esta conexión exacta matemáticamente, se debe relacionar la función de partición canónica, Q, con la función de partición que describe los miembros individuales del conjunto, q.

32.2 Relación de Q con q en un gas ideal

Para relacionar la función de partición canónica, Q, con la función de partición que describe los miembros del conjunto, q, nuestra discusión se limitará a sistemas que constan de partículas "ideales" independientes en los que son despreciables las interacciones entre las partículas (por ejemplo, un gas ideal). Deducimos la relación entre Q y q considerando un conjunto compuesto de dos unidades distinguibles, A y B, como se ilustra en la Figura 32.3. Para este conjunto simple, la función de partición es

$$Q = \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_n e^{-\beta(\varepsilon_{A_n} + \varepsilon_{B_n})} \tag{32.5}$$

FIGURA 32.3
Un conjunto de dos unidades, A y B, en el que ambas son distinguibles.

En esta expresión, ε_{A_n} y ε_{B_n} se refieren a los niveles de energía asociados a las unidades A y B, respectivamente.

Suponemos que los niveles de energía están cuantizados, de forma que se pueden indexar como 0, 1, 2 y así sucesivamente. Empleando esta idea, La Ecuación (32.5) será

$$
\begin{aligned}
Q = \sum_n e^{-\beta(\varepsilon_A+\varepsilon_B)} &= e^{-\beta(\varepsilon_{A_0}+\varepsilon_{B_0})} + e^{-\beta(\varepsilon_{A_0}+\varepsilon_{B_1})} + e^{-\beta(\varepsilon_{A_0}+\varepsilon_{B_2})} + \ldots \\
&\quad + e^{-\beta(\varepsilon_{A_1}+\varepsilon_{B_0})} + e^{-\beta(\varepsilon_{A_1}+\varepsilon_{B_1})} + e^{-\beta(\varepsilon_{A_1}+\varepsilon_{B_2})} + \ldots \\
&\quad + e^{-\beta(\varepsilon_{A_2}+\varepsilon_{B_0})} + e^{-\beta(\varepsilon_{A_2}+\varepsilon_{B_1})} + e^{-\beta(\varepsilon_{A_2}+\varepsilon_{B_2})} + \ldots \\
&= (e^{-\beta\varepsilon_{A_0}} + e^{-\beta\varepsilon_{A_1}} + e^{-\beta\varepsilon_{A_2}} + \ldots)(e^{-\beta\varepsilon_{B_0}} + e^{-\beta\varepsilon_{B_1}} + e^{-\beta\varepsilon_{B_2}} + \ldots) \\
&= (q_A)(q_B) \\
&= q^2
\end{aligned}
$$

El último paso de esta deducción se completa reconociendo que las unidades del conjunto son idénticas, de forma que las funciones de partición también son idénticas. Extendiendo el resultado precedente al sistema con N unidades distinguibles, la función de partición canónica se obtiene simplemente mediante el producto de las funciones de partición de las unidades

$$Q = q^N \quad \text{para } N \text{ unidades distinguibles} \tag{32.6}$$

Hasta ahora, no hemos mencionado el tamaño de los sistemas idénticos que componen el conjunto. Los sistemas pueden ser tan pequeños como se desee, incluyendo hasta una única molécula. Tomando el límite de una única molécula, se obtiene una conclusión notable: el conjunto canónico no es más que el producto de las funciones de partición molecular como se discute en el Capítulo 31. Esta es la conexión directa entre las perspectivas microscópicas y macroscópicas que estábamos buscando. Los niveles de energía cuantizados del sistema molecular (o atómico) están embebidos en la **función de partición molecular**, q, y esta función de partición se puede usar para definir la función de partición del conjunto, Q. Finalmente, Q se puede relacionar directamente con las propiedades termodinámicas del conjunto.

La deducción precedente supone que los miembros del conjunto eran distinguibles. Este podría ser el caso en una colección de moléculas acopladas a una superficie en la que no se mueven, pero ¿qué ocurre con esta deducción cuando el conjunto está en estado gaseoso? Claramente, el movimiento traslacional de las moléculas de gas hará imposible la identificación de cada molécula. Por tanto, ¿cómo cambia la Ecuación (32.6) si las unidades son indistinguibles? Un simple ejemplo de en umeración nos ayudará a responder a esta cuestión. Consideremos tres osciladores distinguibles (A, B y C) con un total de tres cuantos de energía, como se describe en el capítulo previo. La configuración de energía dominante fué con los osciladores situados en tres estados de energía separados, denotados por “2, 1, 0.” Los estados de energía relativa de los osciladores se pueden disponer de seis formas diferentes:

A	B	C
2	1	0
2	0	1
1	2	0
0	2	1
1	0	2
0	1	2

Sin embargo, si los tres osciladores son indistinguibles, no hay diferencia entre las disposiciones relacionadas. En efecto, sólo contaremos una disposición de la energía. Este problema lo encontramos en el Capítulo 30 cuando discutimos las partículas indistinguibles, y en tales casos el número total de permutaciones se dividió por N! donde N era el número de unidades de la colección. La extensión de esta lógica a un conjunto molecular obliga a que la función de partición canónica para partículas indistinguibles tenga la forma siguiente:

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad \text{para } N \text{ unidades indistinguibles} \tag{32.7}$$

La Ecuación (32.7) es correcta en el límite en que el número de niveles de energía disponibles es significativamente mayor que el número de partículas. Esta discusión de Mecánica Estadística está limitada a sistemas enlos que esto es cierto, y la validez de este enunciado se demostrará más tarde en este capítulo. Es también importante tener en mente que la Ecuación (32.7) se limita a sistemas ideales de partículas no interactuantes, tales como las de un gas ideal.

32.3 Niveles de energía molecular

La relación entre las funciones de partición canónica y molecular proporciona el enlace entre las descripciones microscópicas y macroscópicas del sistema. La función de partición molecular se puede evaluar considerando los niveles de energía moleculares. Para moléculas poliatómicas, hay cuatro **grados de libertad energéticos** a considerar al construir la función de partición molecular:

1. Translación
2. Rotación
3. Vibración
4. Electrónicos

Suponiendo que los grados de libertad energéticos no están acoplados, la función de partición molecular total, que incluye todos esos grados de libertad, se puede descomponer en un producto de funciones de partición correspondientes a cada grado de libertad. Se adoptó una aproximación equivalente cuando se separó el Hamiltoniano molecular en las componentes traslacional, rotacional y vibracional como se hizo en la Sección 18.2. Representemos por ε_{Total} la energía asociada a un nivel de energía molecular dado. Esta energía dependerá de las energías de los niveles traslacional, rotacional, vibracional y electrónico, como sigue:

$$\varepsilon_{Total} = \varepsilon_T + \varepsilon_R + \varepsilon_V + \varepsilon_E \tag{32.8}$$

Recordemos que la función de partición molecular se ha obtenido sumando sobre los niveles de energía moleculares. Usando esta expresión de la energía total y sustituyendo en la expresión de la función de partición, se obtiene la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} q_{Total} &= \sum g_{Total} e^{-\beta\varepsilon_{Total}} \\ &= \sum (g_T g_R g_V g_E) e^{-\beta(\varepsilon_T + \varepsilon_R + \varepsilon_V + \varepsilon_E)} \\ &= \sum (g_T e^{-\beta\varepsilon_T})(g_R e^{-\beta\varepsilon_R})(g_V e^{-\beta\varepsilon_V})(g_E e^{-\beta\varepsilon_E}) \\ &= q_T q_R q_V q_E \end{aligned} \tag{32.9}$$

Esta relación demuestra que la función de partición molecular total es simplemente el producto de las funciones de partición de cada grado de libertad energético molecular. Usando esta definición para la función de partición molecular, las relaciones finales de interés son

$$Q_{Total} = q_{Total}^N \quad \text{(distinguible)} \tag{32.10}$$

$$Q_{Total} = \frac{1}{N!} q_{Total}^N \quad \text{(indistinguible)} \tag{32.11}$$

Todo lo que queda por deducir son las funciones de partición de cada grado de libertad, una tarea que completaremos en lo que resta de capítulo.

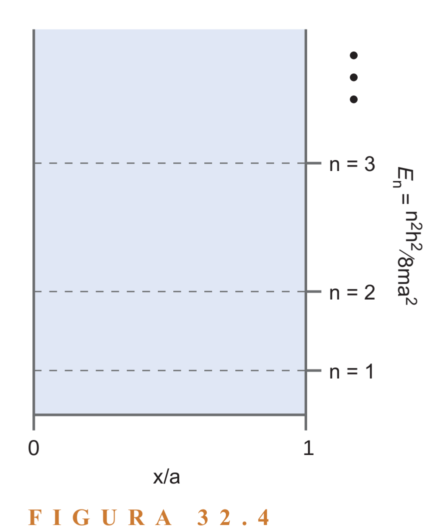


FIGURA 32.4
Modelo de la partícula en una caja para los niveles de energía traslacionales.

32.4 Función de partición traslacional

Los niveles de energía traslacionales corresponden al movimiento traslacional de átomos o moléculas en un recipiente de volumen V. En lugar de trabajar directamente en tres dimensiones, primero usaremos un modelo unidimensional y después lo extenderemos a tres dimensiones. A partir de la Mecánica Cuántica, los niveles de energía de una molécula confinada en una caja están descritos por el modelo de "la partícula en una caja" como se ilustra en le Figura 32.4. En esta figura, una partícula con masa m se mueve libremente en el dominio $0 \leq x \leq a$, donde a es la longitud de la caja. Usando la expresión de los niveles de energía proporcionadas en la Figura 32.4, la función de partición para la energía traslacional en una dimensión es

$$q_{T,1D} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{\frac{-\beta n^2 h^2}{8ma^2}} \tag{32.12}$$

Nótese que la suma consta de un número infinito de términos. Además, no existe una expresión analítica para esta serie de forma que parece que se tiene que evaluar la suma directamente. Sin embargo, hay una forma de abordar esta tarea, aparentemente imposible, que se evidencia al considerar el espaciado entre los estados de energía traslacional, como se ilustra en el siguiente ejemplo.

PROBLEMA EJEMPLO 32.1

¿Cuál es la diferencia de energía entre los estados $n = 2$ y $n = 1$ del oxígeno molecular que está restringido en una caja unidimensional que tiene una longitud de 1 cm?

Solución

La diferencia de energía se obtiene usando la expresión del modelo de la partícula en una caja unidimensional como sigue:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 3E_1 = \frac{3h^2}{8ma^2}$$

La masa de una molécula de O_2 es 5.31×10^{-25} kg de forma que

$$\Delta E = \frac{3(6.626 \times 10^{-34}\ \text{J s})^2}{8(5.31 \times 10^{-25}\ \text{kg})(0.01\ \text{m})^2}$$
$$= 3.10 \times 10^{-38}\ \text{J}$$

Convirtiendo a unidades cm^{-1}:

$$\Delta E = \frac{3.10 \times 10^{-38}\ \text{J}}{hc} = 1.57 \times 10^{-15}\ \text{cm}^{-1}$$

A 298 K, la cantidad de energía térmica disponible dada por el producto de la constante de Boltzmann y la temperatura, kT, es 208 cm^{-1}. Claramente, el espaciado entre los niveles de energía traslacional es extremadamente pequeño en relación a kT a temperatura ambiente.

Debido a que son accesibles numerosos niveles de energía traslacionales a temperatura ambiente, la suma de la Ecuación (32.12) se puede reemplazar por una integración con un error despreciable:

$$q_T = \sum e^{-\beta\alpha n^2} \approx \int_0^{\infty} e^{-\beta\alpha n^2} dn \tag{32.13}$$

En esta exresión para mantener la serie de constantes en el exponente se ha sustituido:

$$\alpha = \frac{h^2}{8ma^2} \tag{32.14}$$

La integral de la Ecuación (32.13) se evalúa fácilmente (Véase el Apéndice A, Suplemento de Matemáticas):

$$q_T \approx \int_0^\infty e^{-\beta\alpha n^2} dn = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\beta\alpha}} \tag{32.15}$$

Sustituyendo α, tla **función de partición traslacional** en una dimensión es

$$q_{T,1D} = \left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{1/2} a \tag{32.16}$$

Esta expresión se puede simplificar definiendo la **longitud de onda de de Broglie**, o simplemente la **longitud de onda térmica**, como sigue:

$$\Lambda = \left(\frac{h^2\beta}{2\pi m}\right)^{1/2} \tag{32.17}$$

de forma que

$$q_{T,1D} = \frac{a}{\Lambda} = (2\pi mkT)^{1/2}\frac{a}{h} \tag{32.18}$$

La denominación de Λ a la longitud de onda térmica refleja el hecho de que el momento promedio de una partícula de gas, p, es igual a $(\mathrm{mkT})^{1/2}$. Por tanto, Λ es esencialmente h/p, o la longitud de onda de de Broglie de la partícula, como se define en la Sección 12.5. La extensión del resultado unidimensional a tres dimensiones es directa. Los grados de libertad traslacional se consideran separables; por tanto, la función de partición traslacional tridimensional es el producto de las funciones de partición unidimensional para cada una de las dimensiones:

$$\begin{aligned} q_{T,3D} &= q_{T_x} q_{T_y} q_{T_z} \\ &= \left(\frac{a_x}{\Lambda}\right)\left(\frac{a_y}{\Lambda}\right)\left(\frac{a_z}{\Lambda}\right) \\ &= \left(\frac{1}{\Lambda}\right)^3 a_x a_y a_z \\ &= \left(\frac{1}{\Lambda}\right)^3 V \end{aligned}$$

$$q_{T,3D} = \frac{V}{\Lambda^3} = (2\pi mkT)^{3/2}\frac{V}{h^3} \tag{32.19}$$

donde V es el volumen y Λ es la longitud de onda térmica [Ecuación (32.17)]. Nótese que la partición traslacional es función de V y T. Recuérdese la discusión del Capítulo previo en el que la función de partición se describió conceptualmente proporcionando una medida del número de estados de energía disponibles del sistema a una temperatura dada. El aumento de q_T con el volumen refleja el hecho de que conforme el volumen crece, el espaciado de los niveles de energía translacional decrece de forma que hay más estados disponibles para poblar a una T dada. Dado el pequeño espaciado de energía entre los niveles de energía traslacionales con relación a kT a temperatura ambiente, podríamos esperar que a temperatura ambiente son accesibles un número significativo de estados de energía traslacional. El siguiente ejemplo proporciona un test de esto.

PROBLEMA EJEMPLO 32.2

¿Cuál es la función de partición traslacional para el Ar confinado a un volumen de 1 L a 298 K?

Solución

La evaluación de la función de partición traslacional depende de la determinación de la longitud de onda térmica [La ecuación (32.17)]:

$$\Lambda = \left(\frac{h^2\beta}{2\pi m}\right)^{1/2} = \frac{h}{(2\pi mkT)^{1/2}}$$

La masa del Ar es 6.63×10^{-26} kg. Usando este valor de m, la longitud de onda térmica es

$$\Lambda = \frac{6.626\times 10^{-34}\text{ J s}}{(2\pi(6.63\times 10^{-26}\text{ kg})(1.38\times 10^{-23}\text{ J K}^{-1})(298\text{ K}))^{1/2}}$$
$$= 1.60\times 10^{-11}\text{ m}$$

Las unidades de volumen deben ser tales que la función de partición sea adimensional. Por tanto, la conversión del volumen a metros cúbicos (m^3) se lleva a cabo como sigue:

$$V = 1\text{ L} = 1000\text{ mL} = 1000\text{ cm}^3\left(\frac{1\text{ m}}{100\text{ cm}}\right)^3 = 0.001\text{ m}^3$$

La función de partición es simplemente el volumen dividido por el cubo de la longitud de onda térmica:

$$q_{T,3D} = \frac{V}{\Lambda^3} = \frac{0.001\text{ m}^3}{(1.60\times 10^{-11}\text{ m})^3} = 2.44\times 10^{29}$$

La magnitud de la función de partición traslacional determinada en el Problema Ejemplo 32.2 ilustra que hay disponibles un gran número de estados de energía de traslación a temperatura ambiente. De hecho, el número de estados accesibles es aproximadamente 10^6 veces mayor que el número de Avogadro, ilustrando que es razonable la suposición de que hay disponibles muchos más estados en relación a unidades del conjunto (Sección 32.2).

32.5 Función de partición rotacional: diatómicas

Una molécula **diatómica** consta de dos átomos unidos por un enlace químico, como se ilustra en la Figura 32.5. Al tratar el movimiento rotacional de las moléculas diatómicas, se emplea la aproximación del rotor rígido en el que la longitud de enlace se supone que permanece constante durante el movimiento rotacional y se desprecian efectos tales como la distorción centrífuga.

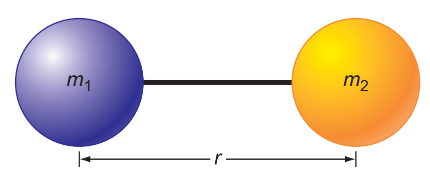


FIGURA 32.5
La representación esquemática de una molécula diatómica consta de dos masas (m_1 y m_2) unidas por un enlace químico con la separación de los centros atómicos igual a la longitud de enlace, r.

Al deducir la función de partición rotacional, se ha usado una aproximación similar. En la aproximación del rotor rígido, la descripción mecanocuántica de los niveles de energía rotacional de las moléculas diatómicas impone que la energía de un estado rotacional dado, E_J, es dependiente del número cuántico rotacional, J, como se explica en el Capítulo 19:

$$E_J = BJ(J+1) \text{ donde } J = 0, 1, 2, \cdots \tag{32.20}$$

donde J es el número cuántico correspondiente al nivel de energía rotacional y puede tomar valores enteros empezando en cero. La cantidad B es la constante rotacional y está dada por

$$B = \frac{h}{8\pi^2 cI} \tag{32.21}$$

donde I es el momento de inercia, que es igual a

$$I = \mu r^2 \tag{32.22}$$

En la expresión del momento de incercia, r es la distancia que separa los dos centros atómicos y μ es la masa reducida, que para una diatómica que consta de átomos que tienen masas m_1 y m_2 es igual a

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{32.23}$$

Debido a que las moléculas diatómicas difieren dependiendo de las masas de los átomos de la molécula y de la longitud de enlace, el valor de la constante rotacional depende de la molécula. Usando la expresión precedente para la energía rotacional, la función de partición rotacional se puede construir substituyendo simplemente en la forma general de la función de partición molecular:

$$q_R = \sum_J g_J e^{-\beta hcBJ(J+1)} \tag{32.24}$$

En esta expresión, las energías de los niveles incluídos en la suma están dados por $hcBJ(J + 1)$. Sin embargo, nótese que la expresión para la función de partición rotacional contiene un término adicional, g_J, que representa el número de estados rotacionales presentes para un nivel de energía dado, o degeneración del nivel de energía rotacional. Para determinar la degeneración, referimos el Capítulo 18 y la discusión del rotor rígido y la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$H\psi = E\psi \tag{32.25}$$

Para el rotor rígido, el Hamiltoniano (H) es proporcional al cuadrado del momento angular total dado por el operador $\hat{l}^2$. Los estados propios de este operador son los armónicos esféricos, con los siguientes valores propios:

$$\hat{l}^2\psi = \hat{l}^2 Y_{l,m}(\upsilon,\phi) = \frac{h^2}{4\pi^2} l(l+1) Y_{l,m}(\upsilon,\phi) \tag{32.26}$$

En esta expresión, l es un número cuántico correspondiente al momento angular total, y toma los valores de 0, 1, 2, … , hasta infinito. Los armónicos esféricos son también funciones propias del operador $\hat{l}_z$ correspondientes a la componente z del momento angular. Los valores propios correspondientes empleando el operador $\hat{l}_z$ están dados por

$$\hat{l}_z Y_{l,m}(\upsilon,\phi) = \frac{h}{2\pi} m Y_{l,m}(\upsilon,\phi) \tag{32.27}$$

Los valores posibles del número cuántico en la Ecuación (32.27) están descritos por el número cuántico l:

$$m = -l \ldots 0 \ldots l \quad \text{o} \quad (2l+1) \tag{32.28}$$

Así, la degeneración de los niveles de energía rotacional está originada por el número cuántico m, ya que todos los valores de m correspondientes a un número cuántico dado l tienen el mismo momento angular y, por tanto, la misma energía. Usando el valor de $(2l + 1)$ para la degeneración, la función de partición rotacional es

$$q_R = \sum_J (2J+1) e^{-\beta hcBJ(J+1)} \tag{32.29}$$

Como se ha escrito, la evaluación de la Ecuación (32.29) implica la suma sobre los estados rotacionales. Algo similar encontrramos cuando evaluamos la expresión de la función de parti-

ción traslacional. El espaciado entre los niveles traslacionales eran muy pequeños en relación a kT, de forma que la función de partición se podía evaluar mediante integración en lugar de mediante una suma discreta. ¿Es también pequeño el espaciado entre los niveles de energía rotacional en relación a kT, de forma que se puede efectuar la integración en lugar de la suma?

Para responder a esta cuestión, consideremos el espaciado de los niveles de energía del rotor rígido representados en la Figura 32.6. La energía de un estado rotacional dado (en unidades de la constante rotacional B) se presenta en función del número cuántico rotacional, J. Los espaciados de los niveles de energía son múltiplos de B. El valor de B varía dependiendo de la molécula de interés, con valores representativos proporcionados en la Tabla 32.1. La inspección de la tabla revela unas cuantas tendencias de interés. En primer lugar, la constante rotacional depende de la masa atómica, con un crecimiento en unidades atómicas que produce una reducción de la constante rotacional. En segundo lugar, los valores de B son muy diferentes; por tanto, cualquier comparación de las energías de los estados rotacionales con kT dependerán de la diatómica de interés. Por ejemplo, a 298 K, $kT = 208\ \text{cm}^{-1}$, que es aproximadamente igual a la energía del nivel $J = 75$ del I_2. Para estas especies, los espaciados de los niveles de energía claramente son mucho más pequeños que kT y es apropiada la integración de la función de partición. Sin embargo, para el H_2 el nivel de energía $J = 2$ es mayor que kT de forma que la integración sería inapropiada, y se debe llevar a cabo la evaluación de la función de partición por suma directa. En lo que resta del Capítulo, suponemos que la integración de la función de partición rotacional es apropiada salvo que se diga otra cosa.

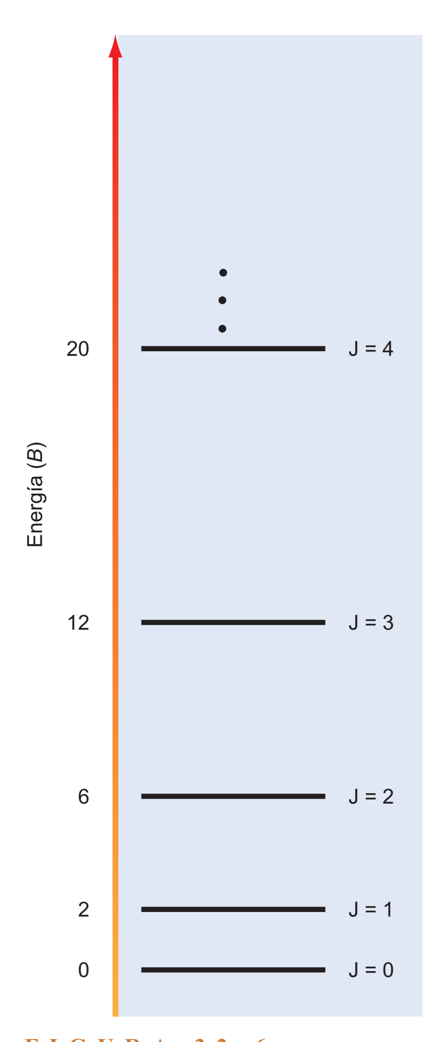


FIGURA 32.6
Los niveles de energía rotacionales en función del número cuántico rotacional J. La energía de un estado rotacional dado es igual a $BJ(J + 1)$.

Con la suposición de que los espaciados de los niveles de energía son pequeños con relación a kT, la evaluación de la función de partición rotacional se lleva a cabo mediante la integración sobre los estados rotacionales:

$$q_R = \int_0^\infty (2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)}dJ \tag{32.30}$$

La evaluación de la integral precedente se simplifica reconociendo que:

$$\frac{d}{dJ}e^{-\beta hcBJ(J+1)} = -\beta hcB(2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)}$$

Usando esta relación, la expresión de la **función de partición rotacional** se puede reescribir y el resultado es el siguiente:

$$q_R = \int_0^\infty (2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)}dJ = \int_0^\infty \frac{-1}{\beta hcB}\frac{d}{dJ}e^{-\beta hcBJ(J+1)}dJ$$

$$= \frac{-1}{\beta hcB}e^{-\beta hcBJ(J+1)}\Big|_0^\infty = \frac{1}{\beta hcB}$$

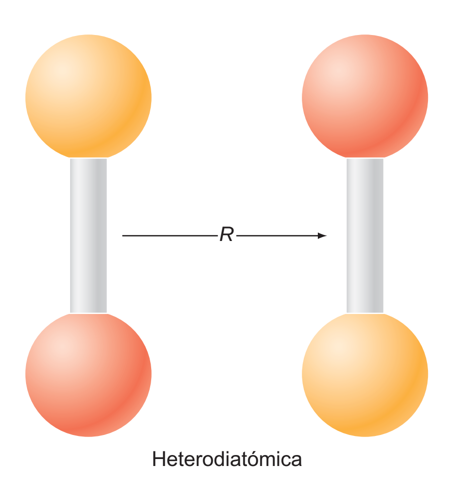
$$q_R = \frac{1}{\beta hcB} = \frac{kT}{hcB} \tag{32.31}$$

TABLA 32.1

Constantes rotacionales de algunas moléculas diatómicas representativas

Molécula	$B(\text{cm}^{-1})$	Molécula	$B(\text{cm}^{-1})$
$H^{35}Cl$	10.595	H_2	60.853
$H^{37}Cl$	10.578	$^{14}N^{16}O$	1.7046
$D^{35}Cl$	5.447	$^{127}I^{127}I$	0.03735

Fuente: Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure*, *Volume 1: Spectra of Diatomic Molecules*. Krieger Publishing, Melbourne, FL, 1989.



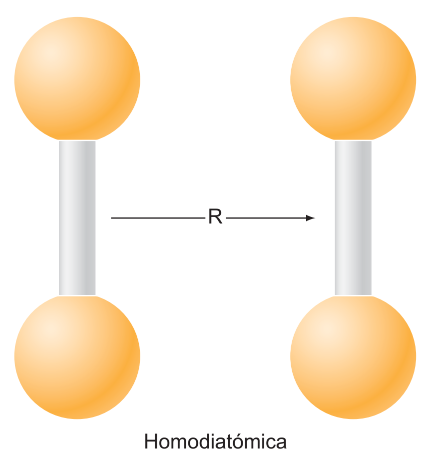


FIGURA 32.7
Una rotación de 180° de moléculas heterodiatómicas y homodiatómicas.

32.5.1 El número de simetría

La expresión de la función de partición rotacional de una molécula diatómica proporcionada en la Sección previa está corregida para las especies heteroatómicas en las que los dos átomos que componen la diatómica no son equivalentes. El HCl es una especie heterodiatómica porque los dos átomos de la diatómica, H y Cl, no son equivalentes. Sin embargo, la expresión de la función de partición rotacional se debe modificar cuando se aplica a las moléculas homodiatómicas, tales como el N_2. Una simple ilustración de por qué es necesaria tal modificación se presenta en la Figura 32.7. En la figura, la rotación de las heterodiatómicas produce especies que son distinguibles de la molécula antes de la rotación. Sin embargo, la misma rotación de 180° aplicada a una homodiatómica produce una configuración que es equivalente a la forma antes de la rotación. Esta diferencia de comportamiento es similar a las diferencias entre funciones de partición canónica para unidades distinguibles e indistinguibles. En el caso de la función de partición, el resultado del caso distinguible se divide por $N!$ para tener en cuenta la "sobrecuenta"de los microestados no únicos obtenidos cuando las unidades son indistinguibles. De forma similar, el número de estados rotacionales para las especies homodiatómicas (es decir, configuraciones rotacionales indistinguibles) está sobrevalorado en un factor 2.

Para corregir nuestra función de partición rotacional de la sobrevaloración, podemos simplificar dividiendo la expresión de la función de partición rotacional por el número de configuraciones rotacionales equivalentes. Este factor se conoce como el **número de simetría**, σ, y se incorpora a la función de partición como sigue:

$$q_R = \frac{1}{\sigma\beta hcB} = \frac{kT}{\sigma hcB} \tag{32.32}$$

El concepto de número de simetría se puede extender a moléculas diferentes de las diatómicas. Por ejemplo, consideremos una molécula piramidal trigonal, tal como NH_3, como se ilustra en la Figura 32.8. Imaginemos que efectuamos una rotación de 120° en torno a un eje que pasa a través del átomo de nitrógeno y del centro del triángulo que forman los tres hidrógenos. La configuración resultante es exactamente equivalente a la configuración previa, antes de la rotación. Además, una segunda rotación de 120° produciría una tercera configuración. Una final de 120° acabaría en la configuración prerrotacional inicial. Por tanto, el NH_3 tiene tres configuraciones rotacionales equivalentes; por tanto, $\sigma = 3$.

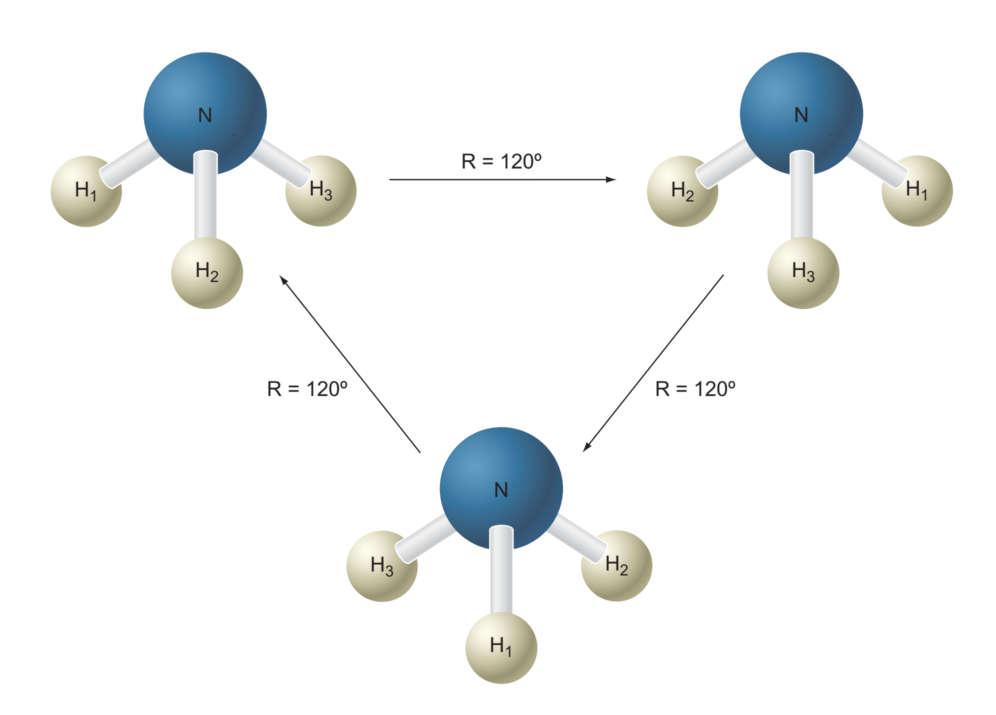


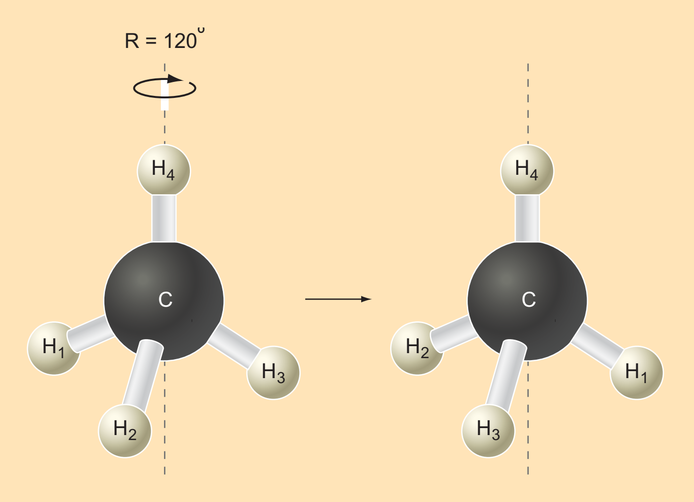
FIGURA 32.8
Configuraciones rotacionales del NH_3.

PROBLEMA EJEMPLO 32.3

¿Cuál es el número de simetría para el metano (CH_4)?

Solución

Para determinar el número de configuraciones rotacionales equivalentes, procederemos de forma similar a la empleada para el NH_3. La estructura tetraédrica del metano se muestra en la siguiente figura:



Similar al NH_3, se pueden generar tres configuraciones equivalentes por rotación de 120° en torno al eje descrito por la linea de trazos de la figura. Además, podemos dibujar cuatro ejes de rotación alineados con cada uno de los cuatro enlaces C–H. Por tanto, hay un total de 12 configuraciones rotacionales para el CH_4 correspondientes a $\sigma = 12$.

32.5.2 Poblaciones de los niveles rotacionales y Espectroscopía

En el Capítulo 19 se describen la relación entre las poblaciones de diferentes niveles de energía rotacional y las intensidades de absorción infrarroja de vibración-rotación. Con la función de partición rotacional, estamos en disposición de explorar esta relación con detalle. La probabilidad de ocupación de un nivel de energía rotacional dado, p_J, viene dada por

$$p_J = \frac{g_J e^{-\beta hcBJ(J+1)}}{q_R} = \frac{(2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)}}{q_R} \tag{32.33}$$

Previamente con motivo de ilustrar la relación entre p_J y la intensidad de absorción se empleó $H^{35}Cl$, con $B = 10.595\ \text{cm}^{-1}$. A 300 K la función de partición rotacional para $H^{35}Cl$ es

$$q_R = \frac{1}{\sigma\beta hcB} = \frac{kT}{\sigma hcB} = \frac{(1.38\times10^{-23}\,\text{J K}^{-1})(300\text{ K})}{(1)(6.626\times10^{-34}\,\text{J s})(3.00\times10^{10}\text{ cm s}^{-1})(10.595\text{ cm}^{-1})} \tag{32.34}$$
$$= 19.7$$

Con q_R, se pueden determinar fácilmente las probabilidades de los niveles usando la Ecuación (32.33), y en la Figura 32.9 se representan los resultados de este cálculo. En la Figura 19.16 se ilustra la intensidad de las transiciones de las ramas P y R que son proporcionales a la probabilidad de ocupación de un nivel J dado. Esta dependencia se refleja en la evolución de la intensidad de las transiciones de vibración rotación en función de J. El momento de la transición muestra una dependencia modesta de J, así como que la correspondencia entre la intensidad de la transición y la población de los niveles rotacionales no es exacta.

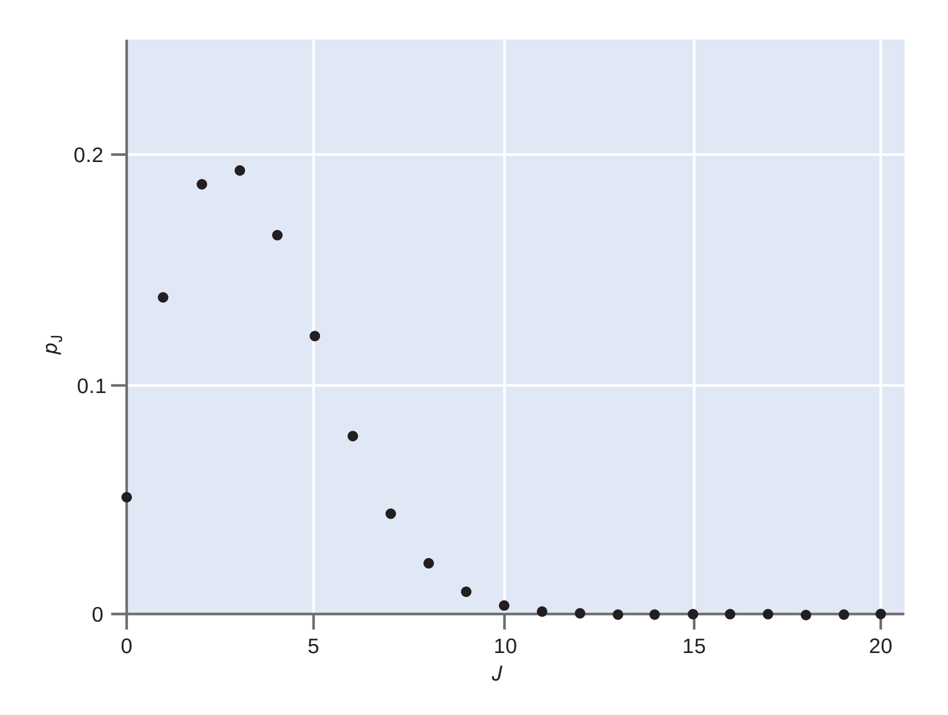


FIGURA 32.9
Probabilidad de ocupación de un nivel de enería rotacional, p_J, en función del número cuántico rotacional J para $H^{35}Cl$ a 300 K.

PROBLEMA EJEMPLO 32.4

En un espectro rotacional del HBr ($B = 8.46\ cm^{-1}$) se observa la intensidad máxima para la transición $J = 4$ a 5. ¿A qué temperatura se obtuvo el espectro?

Solución

La información proporcionada por este problema dispone que el nivel de energía rotacional $J = 4$ fue el más poblado a la temperatura a la que se obtuvo el espectro. Para determinar la temperatura, primeramente determinamos el cambio de los números de ocupación para el nivel de energía rotacional a_J frente a J como sigue:

$$a_J = \frac{N(2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)}}{q_R} = \frac{N(2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)}}{\left(\dfrac{1}{\beta hcB}\right)}$$

$$= N\beta hcB(2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)}$$

A continuación, tomamos la derivada de a_J con respecto a J y hacemos la derivada igual a cero para encontrar el máximo de la función:

$$\frac{da_J}{dJ} = 0 = \frac{d}{dJ} N\beta hcB(2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)}$$

$$0 = \frac{d}{dJ}(2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)}$$

$$0 = 2e^{-\beta hcBJ(J+1)} - \beta hcB(2J+1)^2 e^{-\beta hcBJ(J+1)}$$

$$0 = 2 - \beta hcB(2J+1)^2$$

$$2 = \beta hcB(2J+1)^2 = \frac{hcB}{kT}(2J+1)^2$$

$$T = \frac{(2J+1)^2 hcB}{2k}$$

La sustitución $J = 4$ en la expresión precedente proporciona la siguiente temperatura correspondiente a la que se ha obtenido el espectro:

$$T = \frac{(2J+1)^2 hcB}{2k} = \frac{(2(4)+1)^2(6.626\times10^{-34}\text{ J s})(3.00\times10^{10}\text{ cm s}^{-1})(8.46\text{ cm}^{-1})}{2(1.38\times10^{-23}\text{ J K}^{-1})}$$

$$= 494\text{ K}$$

32.5.3 Un tópico avanzado: los estados rotacionales del H_2

La distribución de los niveles rotacionales del H_2 proporciona un ejemplo elegante de la influencia de la simetría molecular en la función de partición. El hidrógeno molecular existe en dos formas, una en la que los espines nucleares están apareados (***para* hidrógeno**) y otra en la que los espines están alineados (***orto* hidrógeno**). Debido a que los núcleos de hidrógeno son partículas de espín 1/2, son fermiones. El principio de exclusión de Pauli impone que cuando dos fermiones idénticos intercambian la posición, la función de onda total que describe el sistema debe ser antisimétrica (o cambiar el signo) para el intercambio. En este caso la función de onda se puede separar en un producto de las componentes de espín y rotacional. Consideraremos en primer lugar la componente de espín. En el *para* hidrógeno, la rotación intercambia los dos núcleos (A y B) que tienen espín opuesto (α y β), de forma que la componente de espín de la función de onda será antisimétrica para el intercambio de los núcleos debido a la rotación. Este requerimiento se satisface usando la siguiente combinación lineal de los estados de espín nuclear:

$$\psi_{espín,\,para} = \alpha(A)\beta(B) - \alpha(B)\beta(A)$$

El intercambio de las etiquetas nucleares A y B correspondientes a la rotación provocará que la función de onda precedente cambie de signo de forma que la componente de espín de la función de onda del *para* hidrógeno sea antisimétrica con respecto al intercambio.

Para el *orto* hidrógeno, la rotación produce el intercambio de los dos núcleos del mismo espín; por tanto, la función de onda de espín será simétrica. Este requerimiento lo reúnen tres combinaciones de los estados de espín nuclear:

$$\psi_{espín,orto} = \{\alpha(A)\alpha(B), \beta(A)\beta(B), \alpha(A)\beta(B) + \beta(A)\alpha(B)\}$$

En resumen, la componente de espín de la función de onda es antisimétrica con respecto al intercambio de los núcleos del *para* hidrógeno, pero simétirca para el *orto* hidrógeno.

A continuación, consideremos la simetría de la componente rotacional de la función de onda. Se puede demostrar que la simetría de los estados rotacionales es dependiente del número cuántico rotacional, J. Si J es un entero par ($J = 0, 2, 4, 6, \ldots$) la correspondiente función de onda rotacional es simétrica con respecto al intercambio, y si J es impar ($J = 1, 3, 5, 7, \ldots$) la función de onda es antisimétrica. Debido a que la función de onda es el producto de las componentes de espín y rotacional, este producto debe ser antisimétrico. Por tanto, la función de onda rotacional del *para* hidrógeno está restringida a los niveles de J par, y para el *orto* hidrógeno está restringida a los niveles J impar. Finalmente, la degeneración del estado de espín nuclear para el *orto* y *para* hidrógeno es tres y uno, respectivamente. Por tanto, los niveles de energía rotacional del *orto* hidrógeno tienen una triple degeneración adicional.

Una muestra de hidrógeno molecular contendrá ambos *orto* y *para* hidrógeno, de forma que la función de partición rotacional es

$$q_R = \frac{1}{4}\left[1\sum_{J=0,2,4,6,\ldots}(2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)} + 3\sum_{J=1,3,5,\ldots}(2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)}\right] \quad (32.35)$$

En la Ecuación (32.35), el primer término del corchete corresponde al *para* hidrógeno y el segundo término al *orto* hidrógeno. En esencia, esta expresión de q_R representa al H_2 medio que consta de una parte de *para* hidrógeno y tres partes de *orto* hidrógeno. Nótese que en la Ecuación (32.35) se omite el número de simetría porque la sobrecuenta de los niveles rotacionales permitidos ya se ha tenido en cuenta restringiendo las sumas a J

par o impar. A altas temperaturas, el valor de q_R determinado usando la Ecuación (32.35) será, en buena aproximación, igual al obtenido usando la Ecuación (32.32) con $\sigma = 2$, como ilustra el siguiente ejemplo.

PROBLEMA EJEMPLO 32.5

¿Cuál es la función de partición rotacional del H_2 a 1000 K?

Solución

La función de partición rotacional del H_2 suponiendo que es válido el límite a alta temperatura viene dada por

$$q_R = \frac{1}{\sigma\beta hcB} = \frac{1}{2\beta hcB}$$

Con $B = 60.589\ \text{cm}^{-1}$ (Tabla 32.1):

$$q_R = \frac{1}{2\beta hcB} = \frac{kT}{2hcB} = \frac{(1.38\times10^{-23}\ \text{J K}^{-1})(1000\ \text{K})}{2(6.626\times10^{-34}\ \text{J s})(3.00\times10^{10}\ \text{cm s}^{-1})(60.589\ \text{cm}^{-1})} = 5.74$$

La evaluación de la función de partición rotacional por suma directa se lleva a cabo del siguiente modo:

$$q_R = \frac{1}{4}\left[1 \sum_{J=0,2,4,6,\ldots} (2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)} + 3 \sum_{J=1,3,5,\ldots} (2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)}\right] = 5.91$$

La comparación de estas dos expresiones demuestra que la expresión a alta T de q_R con $\sigma = 2$ proporciona una buena estimación del valor de la función de partición rotacional del H_2.

32.5.4 La temperatura rotacional

El que la función de partición rotacional se evalúe por suma directa o por integración depende completamente del tamaño del espaciado de energía rotacional relativo a la cantidad de energía térmica disponible (kT). Esta comparación se facilita mediante la introducción de la **temperatura rotacional**, Θ_R, definida como la constante rotacional dividida por la constante de Boltzmann:

$$\Theta_R = \frac{hcB}{k} \tag{32.36}$$

Del análisis de las unidades de la Ecuación (32.36) se deduce que Θ_R tiene unidades de temperatura. Podemos reescribir la expresión de la función de partición rotacional en términos de la temperatura rotacional como sigue:

$$q_R = \frac{1}{\sigma\beta hcB} = \frac{kT}{\sigma hcB} = \frac{T}{\sigma\Theta_R}$$

Una segunda aplicación de la temperatura rotacional es como una métrica comparativa de la temperatura a la que se evalúa la función de partición. La Figura 32.10 presenta una comparación entre q_R para el $H^{35}Cl$ ($\Theta_R = 15.24$ K) determinada mediante suma discreta [Ecuación (32.29)] y usando la forma integrada de la función de partición [Ecuación (32.36)]. A bajas temperaturas, son evidentes las diferencias significativas entre los resultados de la suma y de la integración. A temperaturas elevadas, los resultados de la suma son mayores que los resultados integrados; sin embargo, ambos resultados predicen que q_R crece linealmente con la temperatura. A temperaturas elevadas, el error al usar el resultado integrado es tal que para la temperatura a la que $T/\Theta_R \geq 10$, es razonable el uso de la forma integrada de la fun-

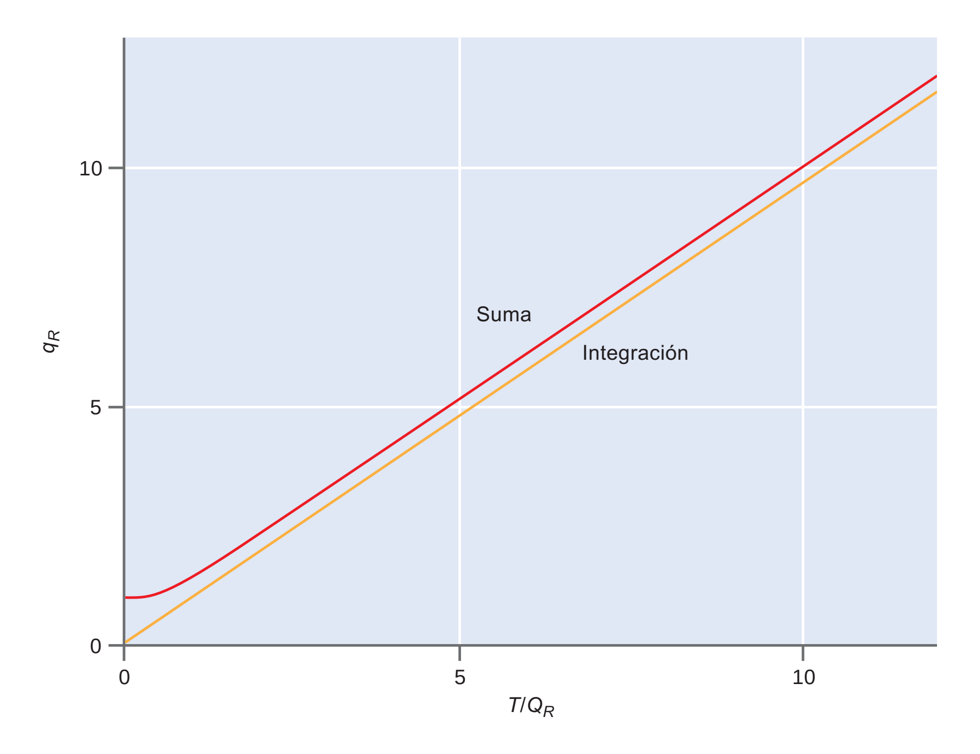


FIGURA 32.10
Comparación de q_R de $H^{35}Cl$ ($\Theta_R = 15.24$ cm^{-1}) determinada mediante suma y por integración. Pese a que el resultado de la suma se mantiene mayor que el resultado integrado a todas las temperaturas, la diferencia relativa decrece a temperaturas elevadas de forma que la forma integrada proporciona una medida suficientemente precisa de q_R para $T/\Theta_R > 10$.

ción de partición rotacional. La forma integrada de la función de partición se refiere como el **límite a temperatura elevada** o **alta *T***, porque es aplicable cuando kT es significativamente mayor que el espaciado de energía rotacional. El ejemplo siguiente ilustra el uso de la temperatura rotacional para decidir que forma funcional de la función de partición rotacional emplear.

PROBLEMA EJEMPLO 32.6

Evaluar las funciones de partición rotacional del I_2 a $T = 100$ K.

Solución

Como $T = 100$ K, es importante saber cómo es kT con respecto al espaciado de los niveles de energía rotacional. Usando la Tabla 32.1, $B(I_2) = 0.0374$ cm^{-1} correspondiendo a temperaturas rotacionales de

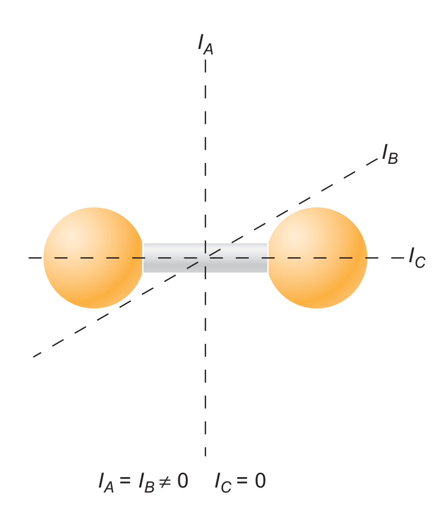
$$\Theta_R(I_2) = \frac{hcB}{k} = \frac{(6.626\times10^{-34}\,\text{J s})(3.00\times10^{10}\,\text{cm s}^{-1})(0.0374\,\text{cm}^{-1})}{1.38\times10^{-23}\,\text{J K}^{-1}} = 0.054\text{ K}$$

La comparación de estas temperaturas rotacionales a 100 K indica que la expresión a alta temperatura para la función de partición rotacional es válida para I_2:

$$q_R(I_2) = \frac{T}{\sigma\Theta_R} = \frac{100\text{ K}}{(2)(0.054\text{ K})} = 926$$

32.6 Función de partición rotacional: poliatómicas

En los sistemas diatómicos descritos en la Sección precedente, hay dos momentos de inercia no nulos como se ilustra en la Figura 32.11. Para moléculas **poliatómicas** (más de dos átomos) la situación puede llegar a ser más compleja.



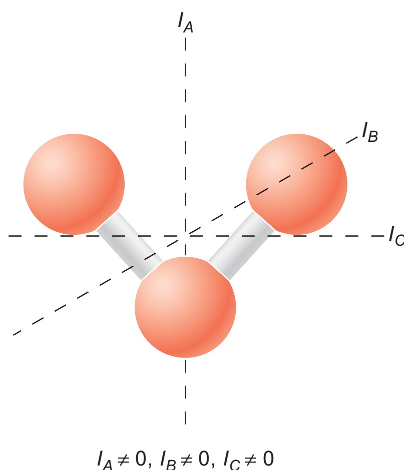


FIGURA 32.11
Momentos de inercia de moléculas diatómicas y poliatómicas. Nótese que en el caso de la diatómica, $I_C = 0$ en el límite en que se consideran las masas atómicas como puntuales que residen en el eje que conecta los dos centros atómicos. Cada momento de inercia tiene una constante rotacional corespondiente.

Si el sistema poliatómico es lineal, sólo hay, de nuevo, dos momentos de inercia que no se anulan, de forma que una molécula poliatómica lineal se puede tratar usando el mismo formalismo de las moléculas diatómicas. Sin embargo, si la molécula poliatómica no es lineal, entonces hay tres momentos de inercia no nulos. Por tanto, la función de partición que describe los niveles de energía rotacionales debe tener en cuenta la rotación en torno a los tres ejes. La deducción de esta función de partición no es trivial; por tanto, aquí establecemos el resultado sin deducción:

$$q_R = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma}\left(\frac{1}{\beta hcB_A}\right)^{1/2}\left(\frac{1}{\beta hcB_B}\right)^{1/2}\left(\frac{1}{\beta hcB_C}\right)^{1/2} \tag{32.37}$$

El subíndice de B en la Ecuación (32.37) indica el correspondiente momento de inercia como se ilustra en la Figura 32.11 y σ es el número de simetría discutido anteriormente. Además, se hace la suposición de que la poliatómica es "rígida" durante el movimiento rotacional. El desarrollo de la función de partición rotacional para sistemas diatómicos proporciona alguna intución sobre el origen de esta función de partición. Se puede entender que cada momento de inercia contribuye con $(\beta hcB)^{-1/2}$ a la función de partición total. En el caso de diatómicas o poliatómicas lineales, los dos momentos de inercia que no se anulan son equivalentes, de forma que el producto de la contribución de cada momento acaba en la expresión para la diatómica deducida anteriormente. Para los sistemas poliatómicos no lineales, la función de partición es el producto de la contribución de cada uno de los momentos de inercia, que puede o no ser equivalente, como se indica por los subíndices de las correspondientss constantes rotacionales en la función de partición presentada anteriormente.

PROBLEMA EJEMPLO 32.7

Evalúe las funciones de partición rotacional de las siguientes especies a 298 K. Puede suponer que es válida la expresión para alta temperatura.

a. OCS ($B = 1.48$ cm^{-1})
b. ONCl ($B_A = 2.84$ cm^{-1}, $B_B = 0.191$ cm^{-1}, $B_C = 0.179$ cm^{-1})
c. CH_2O ($B_A = 9.40$ cm^{-1}, $B_B = 1.29$ cm^{-1}, $B_C = 1.13$ cm^{-1})

Solución

a. OCS es una molécula lineal como indica una única constante rotacional. Además, la molécula es asimétrica, de forma que $\sigma = 1$. Usando la constante rotacional, la función de partición rotacional es

$$q_R = \frac{1}{\sigma\beta hcB} = \frac{kT}{hcB} = \frac{(1.38\times10^{-23}\,\text{J K}^{-1})(298\text{ K})}{(6.626\times10^{-34}\,\text{J s})(3.00\times10^{10}\,\text{cm s}^{-1})(1.48\text{ cm}^{-1})} = 140$$

b. ONCl es una poliatómica no lineal. Es asimétrica, de forma que $\sigma = 1$, y la función de partición es:

$$\begin{aligned}
q_R &= \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma}\left(\frac{1}{\beta hcB_A}\right)^{1/2}\left(\frac{1}{\beta hcB_B}\right)^{1/2}\left(\frac{1}{\beta hcB_C}\right)^{1/2} \\
&= \sqrt{\pi}\left(\frac{kT}{hc}\right)^{3/2}\left(\frac{1}{B_A}\right)^{1/2}\left(\frac{1}{B_B}\right)^{1/2}\left(\frac{1}{B_C}\right)^{1/2} \\
&= \sqrt{\pi}\left(\frac{(1.38\times10^{-23}\,\text{J K}^{-1})(298\text{ K})}{(6.626\times10^{-34}\,\text{J s})(3.00\times10^{10}\,\text{cm s}^{-1})}\right)^{3/2}\left(\frac{1}{2.84\text{ cm}^{-1}}\right)^{1/2}\left(\frac{1}{0.191\text{ cm}^{-1}}\right)^{1/2} \\
&\quad\times\left(\frac{1}{0.179\text{ cm}^{-1}}\right)^{1/2} \\
&= 16{,}940
\end{aligned}$$

c. CH_2O es una poliatómica no lineal. Sin embargo, la simetría de esta molécula es tal que $\sigma = 2$. Con este valor del número de simetría, la función de partición rotacional es:

$$
\begin{aligned}
q_R &= \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma}\left(\frac{1}{\beta hcB_A}\right)^{1/2}\left(\frac{1}{\beta hcB_B}\right)^{1/2}\left(\frac{1}{\beta hcB_C}\right)^{1/2} \\
&= \frac{\sqrt{\pi}}{2}\left(\frac{kT}{hc}\right)^{3/2}\left(\frac{1}{B_A}\right)^{1/2}\left(\frac{1}{B_B}\right)^{1/2}\left(\frac{1}{B_C}\right)^{1/2} \\
&= \frac{\sqrt{\pi}}{2}\left(\frac{(1.38\times10^{-23}\,\text{J K}^{-1})(298\ \text{K})}{(6.626\times10^{-34}\,\text{J s})(3.00\times10^{10}\,\text{cm s}^{-1})}\right)^{3/2}\left(\frac{1}{9.40\ \text{cm}^{-1}}\right)^{1/2}\left(\frac{1}{1.29\ \text{cm}^{-1}}\right)^{1/2} \\
&\quad\times\left(\frac{1}{1.13\ \text{cm}^{-1}}\right)^{1/2} \\
&= 711
\end{aligned}
$$

Nótese que los valores de las tres funciones de partición indican que a temperatura ambiente hay poblados un número sustancial de estados rotacionales.

32.7 Función de partición vibracional

El modelo mecanocuántico para los grados de libertad vibracionales es el oscilador armónico. En este modelo, cada grado de libertad vibracional está caracterizado por un potencial cuadrático como se ilustra en la Figura 32.12. Los niveles de energía del oscilador armónico son los siguientes:

$$E_n = hc\tilde{\nu}\left(n + \frac{1}{2}\right) \tag{32.38}$$

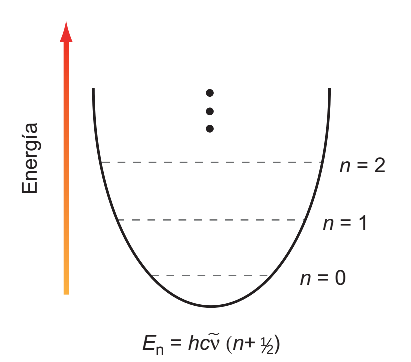


FIGURA 32.12
El modelo oscilador armónico. Cada grado de libertad vibracional está caracterizado por un potencial cuadrático. Los niveles de energía correspondientes a este potencial están igualmente espaciados.

Esta ecuación muestra que la energía de un nivel dado, E_n, es dependiente del número cuántico n, que puede tomar valores enteros partiendo de cero ($n = 0, 1, 2, \ldots$). La frecuencia del oscilador, o frecuencia vibracional, está dada por $\tilde{\nu}$ en unidades cm^{-1}. Nótese que la energía del nivel $n = 0$ no es cero, sino $hc\tilde{\nu}/2$. Esta energía residual se conoce como energía en el punto cero y se discutió con detalle en el desarrollo mecanocuántico del oscilador armónico. La expresión de E_n proporcionada en la Ecuación 32.38 se puede usar para construir la función de partición vibracional como sigue:

$$
\begin{aligned}
q_V &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta hc\tilde{\nu}\left(n+\frac{1}{2}\right)} \\
&= e^{-\beta hc\tilde{\nu}/2}\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta hc\tilde{\nu}n}
\end{aligned} \tag{32.39}
$$

La suma se puede reescribir usando la identidad de las series:

$$\frac{1}{1-e^{-\alpha x}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\alpha x} \tag{32.40}$$

con esta sbstitución, llegamos a la siguiente expresión para la **función de partición vibracional**:

$$q_V = \frac{e^{-\beta hc\tilde{\nu}/2}}{1-e^{-\beta hc\tilde{\nu}}} \quad \text{(con la energía del punto cero)} \tag{32.41}$$

Siendo esta expresión correcta como está escrita, al mismo tiempo es ventajosa para redefinir los niveles de energía vibracionales, de forma que $E_0 = 0$. En otras palabras, disminuimos la energía de todos los niveles en una cantidad igual a la energía del punto cero. ¿Por qué es ventajoso hacer esto? Consideremos el cálculo de la probabilidad de ocupación de un nivel de energía dado, p_n, como sigue:

$$p_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{q_V} = \frac{e^{-\beta hc\tilde{\nu}\left(n+\frac{1}{2}\right)}}{\dfrac{e^{-\beta hc\tilde{\nu}/2}}{1-e^{-\beta hc\tilde{\nu}}}} = \frac{e^{-\beta hc\tilde{\nu}/2}e^{-\beta hc\tilde{\nu}n}}{\dfrac{e^{-\beta hc\tilde{\nu}/2}}{1-e^{-\beta hc\tilde{\nu}}}} = e^{-\beta hc\tilde{\nu}n}\left(1-e^{-\beta hc\tilde{\nu}}\right) \qquad (32.42)$$

Nótese que en la Ecuación (32.42) se cancelan las contribuciones de la energía en el punto cero en el nivel de energía y en la función de partición. Por tanto, la energía relevante para determinar p_n no es la energía absoluta de un nivel dado, sino la energía *relativa* del nivel. Dado esto, simplemente podemos eliminar la energía del punto cero, acabando en la siguiente expresión para la función de partición vibracional:

$$q_V = \frac{1}{1-e^{-\beta hc\tilde{\nu}}} \quad \text{(sin la energía del punto cero)} \qquad (32.43)$$

Es importante la consistencia incluyendo o no la energía del punto cero. Por ejemplo, ¿qué ocurre si efectuamos el cálculo de la probabilidad presentado anteriormente, incluyendo la energía del punto cero del estado vibracional de interés, pero no incluyendo la energía del punto cero en la expresión para la función de partición vibracional? Procediendo como antes, llegamos al siguiente resultado incorrecto:

$$p_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{q_V} = \frac{e^{-\beta hc\tilde{\nu}\left(n+\frac{1}{2}\right)}}{\dfrac{1}{1-e^{-\beta hc\tilde{\nu}}}} = \frac{e^{-\beta hc\tilde{\nu}/2}e^{-\beta hc\tilde{\nu}n}}{\dfrac{1}{1-e^{-\beta hc\tilde{\nu}}}} = e^{-\beta hc\tilde{\nu}/2}e^{-\beta hc\tilde{\nu}n}(1-e^{-\beta hc\tilde{\nu}})$$

Nótese que los términos de la energía del punto cero no se cancelan como en el caso previo, reflejando el hecho de que la energía del estado n está definida de forma diferente con relación a la función de partición. En resumen, una vez que se ha tomado una decisión de incluir o ignorar la energía del punto cero, la aproximación tomada debe aplicarse consistentemente.

PROBLEMA EJEMPLO 32.8

¿A qué temperatura será mayor la función de partición vibracional del I_2 ($\tilde{\nu}$ = 208 cm^{-1}): 298 o 1000 K?

Solución

Debido a que la función de partición es una medida del número de estados que son accesibles para una cantidad de energía disponible (kT), esperamos que la función de partición sea mayor a T = 1000 K en relación a T = 298 K. Podemos confirmar lo esperado evaluando numéricamente la función de partición vibracional a estas dos temperaturas:

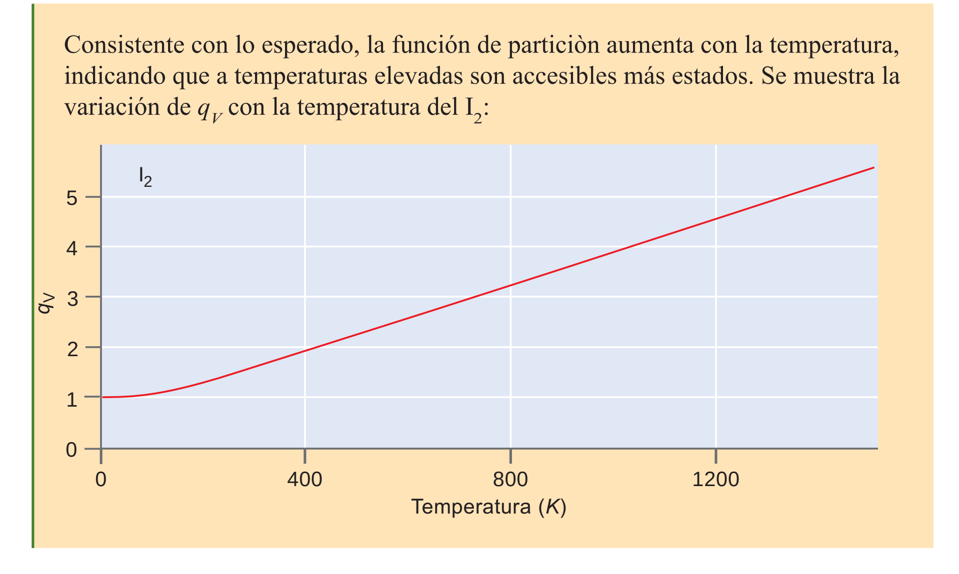
$$(q_V)_{298\text{K}} = \frac{1}{1-e^{-\beta hc\tilde{\nu}}} = \frac{1}{1-e^{-hc\tilde{\nu}/kT}}$$

$$= \frac{1}{1-\exp\left[-\dfrac{(6.626\times10^{-34}\text{ J s})(3.00\times10^{10}\text{ cm s}^{-1})(208\text{ cm}^{-1})}{(1.38\times10^{-23}\text{ J K}^{-1})(298\text{ K})}\right]} = 1.58$$

$$(q_V)_{1000\text{K}} = \frac{1}{1-e^{-\beta hc\tilde{\nu}}}$$

$$= \frac{1}{1-\exp\left[-\dfrac{(6.626\times10^{-34}\text{ J s})(3.00\times10^{10}\text{ cm s}^{-1})(208\text{ cm}^{-1})}{(1.38\times10^{-23}\text{ J K}^{-1})(1000\text{ K})}\right]} = 3.86$$

Consistente con lo esperado, la función de particiòn aumenta con la temperatura, indicando que a temperaturas elevadas son accesibles más estados. Se muestra la variación de q_V con la temperatura del I_2:



32.7.1 Más allá de las diatómicas: q_V multidimensional

La expresión de la función de partición vibracional deducida en la subsección precedente es para un único grado de libertad y es suficiente para moléculas diatómicas. Sin embargo, las moléculas triatómicas y mayores (colectivamente referidas como poliatómicas) requieren una forma diferente de función de partición que tenga en cuenta todos los grados de libertad vibracional. Para definir la función de partición vibracional de poliatómicas, primero necesitamos saber cuántos grados de libertad vibracional hay. Una molécula poliatómica consta de N átomos con un total de $3N$ grados de libertad, correspondientes a tres grados de libertad cartesianos de cada átomo. Los átomos están conectados por enlaces químicos; por tanto, los átomos no son libres para moverse indepedientemente unos de otros. En primer lugar, la molécula entera se puede trasladar a través del espacio; por tanto, tres de los $3N$ grados de libertad totales corresponden al movimiento traslacional de la molécula entera. A continuación, existe un grado de libertad rotacional para cada momento de inercia no nulo. Como se discutió en la sección del movimiento rotacional, las poliatómicas lineales tienen dos grados de libertad rotacional porque hay dos momentos de inercia no nulos, y las moléculas poliatómicas no lineales tienen tres grados de libertad rotacional. Los grados de libertad restantes son vibracionales, de forma que el número de grados de libertad vibracional son

Poliatómicas lineales	$3N - 5$	(32.44)
Poliatómicas no lineales	$3N - 6$	(32.45)

Nótese que una molécula diatómica se puede interpretar como una poliatómica lineal con $N = 2$, y las expresiones precedentes disponen que sólo hay un grado de libertad vibracional $[3(2) - 5 = 1]$, como se estableció anteriormente.

El paso final para deducir la función de partición de un sistema poliatómico es reconocer que en la aproximación armónica los grados de libertad vibracionales son separables y cada vibración se puede tratar como un grado de libertad energético separado. En la Sección 32.3, se mostraron varias formas de energía molecular separables, de forma que la función de partición molecular total es simplemente la suma de las funciones de partición de cada grado de libertad energético. Una lógica similar se aplica a los grados de libertad vibracionales donde la función de partición vibracional total es simplemente el producto de las funciones de partición vibracional para cada grado de libertad vibracional:

$$(q_V)_{Total} = \sum_{i=1}^{3N-5 \text{ o } 3N-6} (q_V)_i \tag{32.46}$$

En la Ecuación (32.46), la función de partición vibracional total es igual al producto de las funciones de partición vibracional de cada modo vibracional (denotada mediante el subíndice i). Habrán $3N-5$ o $3N-6$ funciones de partición de modos específicos dependiendo de la geometría de la molécula.

PROBLEMA EJEMPLO 32.9

La triatómica dióxido de cloro (OClO) tiene tres modos vibracionales de frecuencias: 450, 945 y1100 cm^{-1}. ¿Cuál es el valor de la función de partición vibracional para $T = 298$ K?

Solución

La función de partición vibracional total es simplemente el producto de las funciones de partición de cada grado de libertad vibracional. Haciendo la energía del punto cero igual a cero, obtenemos que

$$q_{450} = \frac{1}{1-e^{-\beta hc(450\ \text{cm}^{-1})}} = \frac{1}{1-\exp\left[-\frac{(6.626\times10^{-34}\ \text{J s})(3.00\times10^{10}\ \text{cm s}^{-1})(450\ \text{cm}^{-1})}{(1.38\times10^{-23}\ \text{J s})(298\ \text{K})}\right]}$$

$$= 1.12$$

$$q_{945} = \frac{1}{1-e^{-\beta hc(945\ \text{cm}^{-1})}} = \frac{1}{1-\exp\left[-\frac{(6.626\times10^{-34}\ \text{J s})(3.00\times10^{10}\ \text{cm s}^{-1})(945\ \text{cm}^{-1})}{(1.38\times10^{-23}\ \text{J s})(298\ \text{K})}\right]}$$

$$= 1.01$$

$$q_{1100} = \frac{1}{1-e^{-\beta hc(1100\ \text{cm}^{-1})}}$$

$$= \frac{1}{1-\exp\left[-\frac{(6.626\times10^{-34}\ \text{J s})(3.00\times10^{10}\ \text{cm s}^{-1})(1100\ \text{cm}^{-1})}{(1.38\times10^{-23}\ \text{J s})(298\ \text{K})}\right]} = 1.00$$

$$(q_V)_{Total} = \prod_{i=1}^{3N-6}(q_V)_i = (q_{450})(q_{950})(q_{1100}) = (1.12)(1.01)(1.00) = 1.13$$

Nótese que la función de partición vibracional total es muy próxima a la unidad. Esto es consistente con el hecho de que el espaciado de energía vibracional de todos los modos es significativamente mayor que kT, de forma que hay poblados muy pocos estados además del $n = 0$.

32.7.2 Aproximación de q_V para alta temperatura

Similar al desarrollo de la rotación, la **temperatura vibracional** (Θ_V) se define como la frecuencia de un grado de libertad vibracional dada dividida por k:

$$\Theta_V = \frac{hc\tilde{\nu}}{k} \tag{32.47}$$

El análisis de unidades de la Ecuación (32.47) exige que Θ_V tenga unidades de temperatura (K). Podemos incorporar este término en nuestra expresión para la función de partición vibracional somo sigue:

$$q_V = \frac{1}{1-e^{-\beta hc\tilde{\nu}}} = \frac{1}{1-e^{-hc\tilde{\nu}/kT}} = \frac{1}{1-e^{-\Theta_V/T}} \tag{32.48}$$

La utilidad de esta forma de la función de partición es que la relación entre la energía y la temperatura se hace transparente. Específicamente, cuando T se hace grande en rela-

ción a Θ_V, el exponente se hace pequeño y el término exponencial se aproxima a uno. El denominador de la Ecuación (32.48) disminuirá, de forma que la función de partición vibracional aumentará. Si la temperatura llega a ser suficientemente grande con relación a Θ_V, q_V se puede reducir a una forma más simple. El Suplemento de Matemáticas (Apéndice A) proporciona el siguiente desarrollo en serie para exp(−x):

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2} - \ldots$$

Para la función de partición vibracional de la Ecuación (32.48), $x = -\Theta_V / T$. Cuando $T >> \Theta_V$, x llega a ser suficientemente pequeña para que sólo los dos primeros términos se puedan incluir en la expresión en serie de exp(–x), ya que los términos de orden elevado son despreciables. Sutituyendo en la expresión de la función de partición vibracional:

$$q_V = \frac{1}{1 - e^{-\Theta_V/T}} = \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{\Theta_V}{T}\right)} = \frac{T}{\Theta_V} \tag{32.49}$$

Este resultado es el límite de temperatura elevada (o alta T) para la función de partición vibracional.

$$q_V = \frac{T}{\Theta_V} \quad \text{(límite a alta T)} \tag{32.50}$$

¿Cuándo es apropiada la Ecuación (32.50) para evaluar q_V en contraposición a la expresión exacta? La respuesta a esta cuestión depende de la frecuencia vibracional de interés y de la temperatura. La Figura 32.13 proporciona una comparación para I_2 (Θ_V = 299 K) de la expresión exacta sin energía del punto cero [Ecuación (32.48)] y la expresión de q_V a alta T [Ecuación (32.50)]. Similar al caso de las rotación, los dos resultados son significativamente diferentes a bajas temperaturas, pero predicen la misma dependencia lineal con T a temperaturas elevadas. Cuando $T \geq 10\ \Theta_V$, la diferencia de la fracción a alta T y el resultado exacto es suficientemente pequeña para que se pueda usar el resultado de alta T para q_V. Para la mayoría de moléculas, esta temperatura será extremadamente alta, como muestra el Problema ejemplo 32.10.

PROBLEMA EJEMPLO 32.10

¿A qué temperatura es apropiado el límite de alta T para q_V en F_2 ($\tilde{\nu}$ = 917 cm^{-1})?

Solución

El límite de alta T es aplicable cuando $T = 10\ \Theta_V$. La temperatura vibracional de F_2 es

$$\Theta_V = \frac{hc\tilde{\nu}}{k} = \frac{(6.626 \times 10^{-34}\,\text{J s})(3.00 \times 10^{10}\,\text{cm s}^{-1})(917\,\text{cm}^{-1})}{1.38 \times 10^{-23}\,\text{J K}^{-1}} = 1319\ \text{K}$$

Por tanto, el límite de alta T es aplicable cuando $T = \sim$13,000 K. Para asegurar esto, comparamos el valor de q_V determinado por ambas, la expresión completa de la función de partición y la aproximación a alta T:

$$q_v = \frac{1}{1 - e^{-\Theta_V/T}} = \frac{1}{1 - e^{-1319\,\text{K}/13{,}000\,\text{K}}} = 10.4$$

$$= \frac{T}{\Theta_V} = \frac{13{,}000\ \text{K}}{1319\ \text{K}} = 9.9$$

La comparación de los dos métodos de evaluación de la función de partición demuestra que la expresión límite a alta T proporciona una estimación legítima de la función de partición a esta temperatura. Sin embargo, la temperatura a la que esto es cierto es sumamente elevada.

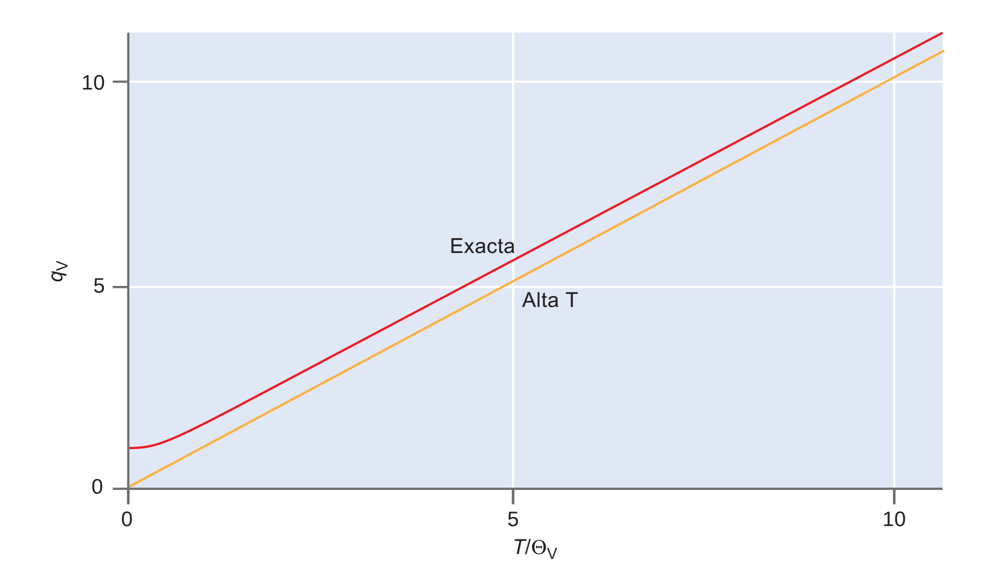


FIGURA 32.13
La comparación entre los resultados de la exacta [Ecuación (32.48)] y alta T [Ecuación (32.50)] para q_V. Los parámetros empleados en el cálculo corresponden a I_2 (Θ_V = 299 K). La diferencia de la fracción para los dos resultados es pequeña para las temperaturas en que $T/\Theta_V \geq 10$.

32.7.3 Degeneración y q_V

La función de partición vibracional para una molécula poliatómica es el producto de las funciones de partición para cada grado de libertad vibracional. ¿Qué ocurre si dos o más de estos grados de libertad vibracional tienen la misma frecuencia, de forma que los niveles de energía son degenerados? Es importante tener en mente que siempre hay $3N-5$ o $3N-6$ grados de libertad vibracional, dependiendo de la geometría. En el caso de degeneración, dos o más de estos grados de libertad tendrán el mismo espaciado de energía vibracional, o la misma temperatura vibracional. La función de partición total sigue siendo el producto de las funciones de partición de cada grado de libertad vibracional; sin embargo, los modos vibracionales degenerados tienen funciones de partición idénticas. Hay dos formas de incorporar los efectos de la degeneración vibracional en la expresión de la función de partición vibracional. En primer lugar, se puede usar simplemente la forma existente de la función de partición sin perder de vista ningún grado de libertad, independientemente de la frecuencia. Un segundo método es reescribir la función de partición total como producto de las funciones de partición correspondientes a una frecuencia vibracional dada e incluir la degeneración en una frecuencia dada, resultando que la correspondiente función de partición se eleva a la potencia de la degeneración:

$$(q_V)_{Total} = \sum_{i=1}^{n'} (q_V)_i^{g_i} \tag{32.51}$$

donde n' es el número total de frecuencias vibracionales diferentes, indexadas con i. Es importante hacer notar que n' ¡no es el número de grados de libertad vibracional! El dióxido de carbono sirve como un ejemplo clásico de la degeneración vibracional, como ilustra el Problema ejemplo 32.11.

PROBLEMA EJEMPLO 32.11

El CO_2 tiene los grados de libertad siguientes: 1388, 667.4 (doblemente degenerado) y 2349 cm^{-1}. ¿Cuál es la función de partición vibracional total de esta molécula a 1000 K?

Solución

La evaluación de la función de partición se puede llevar a cabo calculando las funciones de partición vibracional individual para cada frecuencia diferente y

entonces tomar el producto de esas funciones de partición elevadas a la potencia de la degeneración de cada frecuencia:

$$(q_V)_{1388} = \frac{1}{1-\exp\left[-\frac{(6.626\times10^{-34}\,\text{J s})(3.00\times10^{10}\,\text{cm s}^{-1})(1388\ \text{cm}^{-1})}{(1.38\times10^{-23}\,\text{J K}^{-1})(1000\ \text{K})}\right]} = 1.16$$

$$(q_V)_{667.4} = \frac{1}{1-\exp\left[-\frac{(6.626\times10^{-34}\,\text{J s})(3.00\times10^{10}\,\text{cm s}^{-1})(667.4\ \text{cm}^{-1})}{(1.38\times10^{-23}\,\text{J K}^{-1})(1000\ \text{K})}\right]} = 1.62$$

$$(q_V)_{2349} = \frac{1}{1-\exp\left[-\frac{(6.626\times10^{-34}\,\text{J s})(3.00\times10^{10}\,\text{cm s}^{-1})(2349\ \text{cm}^{-1})}{(1.38\times10^{-23}\,\text{J K}^{-1})(1000\ \text{K})}\right]} = 1.04$$

$$(q_V)_{Total} = \prod_{i=1}^{n'} (q_V)_i^{g_i} = (q_V)_{1388}(q_V)_{667.4}^2(1.04)_{2349}$$

$$= (1.16)(1.62)^2(1.04) = 3.17$$

32.8 El teorema de equipartición

En las secciones previas en lo relativo a las rotaciones y vibraciones, se observó la equivalencia de la alta T y las expresiones exactas de q_R y q_V, respectivamente, cuando la temperatura fué suficientemente elevada para que la energía térmica disponible en el sistema fuera significativamente mayor que el espaciado de los niveles de energía. A estas temperaturas elevadas, la naturaleza cuántica de los niveles de energía llega a no tener importancia y es totalmente necesaria una descripción clásica de la energética.

La definición de función de partición implica la suma para los niveles de energía cuantizados, y se podría suponer que hay una expresión clásica correspondiente a la función de partición en la que se emplee la descripción clásica de la energética del sistema. Desde luego que hay una expresión tal; sin embargo, su deducción va más allá de las pretenciones de este texto, de forma que aquí, simplemente establecemos el resultado. La expresión de la función de partición tridimensional de una que molécula consta de N átomos es

$$q_{clásica} = \frac{1}{h^{3N}}\int\ldots\int e^{-\beta H}\,dp^{3N}\,dx^{3N} \tag{32.52}$$

En la expresión de la función de partición, los términos p y x representan el momento y las coordenadas de posición de cada partícula, respectivamente, con tres dimensiones cartesianas disponibles para cada término. La integral se multiplica por h^{-3N}, que tiene unidades de (momento × distancia)$^{-3N}$ de forma que la función de partición es adimensional.

¿Qué representa el término $e^{-\beta H}$ de $q_{clásica}$? H representa el Hamiltoniano clásico y, como el Hamiltoniano cuántico es la suma de las energías cinética y potencial. Por tanto, $e^{-\beta H}$ es equivalente a $e^{-\beta\varepsilon}$ en nuestra expresión cuántica de la función de partición molecular. Consideremos el Hamiltoniano del oscilador armónico unidimensional con masa reducida μ y constante de fuerza k:

$$H = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{1}{2}kx^2 \tag{32.53}$$

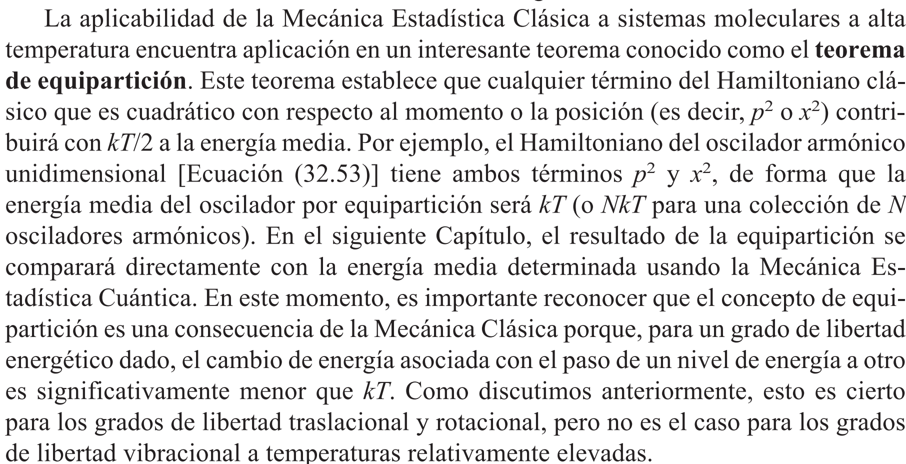
Usando este Hamiltoniano, la correspondiente función de partición clásica del oscilador armónico unidimensional es

$$q_{clásica} = \frac{1}{h}\int dp\int dx\; e^{-\beta\left(\frac{p^2}{2\mu}+\frac{1}{2}kx^2\right)} = \frac{T}{\Theta_V} \tag{32.54}$$

Este resultado está de acuerdo con la aproximación a alta T de q_V deducida usando la función de partición cuántica de la Ecuación (32.50). Este ejemplo ilustra la aplicabilidad de la Mecánica Estadística Clásica a los sistemas moleculares cuando la temperatura es suficientemente alta, de forma que la suma sobre los estados cuánticos se puede reemplazar por la integración. En estas condiciones de temperatura, el conocimiento de los detalles cuánticos del sistema no es necesario porque, cuando evaluamos la Ecuación (32.54), no hay implicado nada relacionado con la cuantización de los niveles de energía del oscilador armónico.



32.1 Variación de *q* con la temperatura



La aplicabilidad de la Mecánica Estadística Clásica a sistemas moleculares a alta temperatura encuentra aplicación en un interesante teorema conocido como el **teorema de equipartición**. Este teorema establece que cualquier término del Hamiltoniano clásico que es cuadrático con respecto al momento o la posición (es decir, p^2 o x^2) contribuirá con $kT/2$ a la energía media. Por ejemplo, el Hamiltoniano del oscilador armónico unidimensional [Ecuación (32.53)] tiene ambos términos p^2 y x^2, de forma que la energía media del oscilador por equipartición será kT (o NkT para una colección de N osciladores armónicos). En el siguiente Capítulo, el resultado de la equipartición se comparará directamente con la energía media determinada usando la Mecánica Estadística Cuántica. En este momento, es importante reconocer que el concepto de equipartición es una consecuencia de la Mecánica Clásica porque, para un grado de libertad energético dado, el cambio de energía asociada con el paso de un nivel de energía a otro es significativamente menor que kT. Como discutimos anteriormente, esto es cierto para los grados de libertad traslacional y rotacional, pero no es el caso para los grados de libertad vibracional a temperaturas relativamente elevadas.

32.9 Función de partición electrónica

Los niveles de energía electrónicos corresponden a las diferentes disposiciones de los electrones en un átomo o molécula. El átomo de hidrógeno proporciona un ejemplo excelente de un sistema atómico en el que las energías orbitales están dadas por [Véase la Ecuación (20.11)]:

$$E_n = \frac{-m_e e^4}{8\varepsilon_o^2 h^2 n^2} = 109{,}737\,\text{cm}^{-1}\,\frac{1}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \ldots) \tag{32.55}$$

Esta expresión muestra que en el átomo de hidrógeno la energía de un orbital dado es dependiente del número cuántico n. Además, cada orbital tiene una degeneración $2n^2$. Usando la Ecuación (32.55), se pueden determinar los niveles de energía del electrón del átomo de hidrógeno como se ilustra en la Figura 32.14.

Desde la perspectiva de la Mecánica Estadística, los niveles de energía del átomo de hidrógeno representan los niveles de energía de los grados de libertad energéticos electrónicos, con la correspondiente función de partición, deducida sumando para los niveles de energía. Sin embargo, en lugar de usar las energías absolutas como se hace en la determinación de las solución mecanocuánticas del problema del átomo de hidrógeno, ajustaremos los niveles de energía de forma que la energía asociada al orbital $n = 1$ sea cero, similar al ajuste de la energía del estado fundamental del oscilador armónico a cero, por eliminación de la energía del punto cero. Con esta redefinición de las energías orbitales, la función de partición electrónica del átomo de hidrógeno es

$$\begin{aligned} q_E &= \sum_{n=1}^{\infty} g_n e^{-\beta hcE_n} = 2e^{-\beta hcE_1} + 8e^{-\beta hcE_2} + 18e^{-\beta hcE_3} + \ldots \\ &= 2e^{-\beta hc(0\ \text{cm}^{-1})} + 8e^{-\beta hc(82{,}303\ \text{cm}^{-1})} + 18e^{-\beta hc(97{,}544\ \text{cm}^{-1})} + \ldots \\ &= 2 + 8e^{-\beta hc(82{,}303\ \text{cm}^{-1})} + 18e^{-\beta hc(97{,}544\ \text{cm}^{-1})} + \ldots \end{aligned} \tag{32.56}$$

La magnitud de los términos de la función de partición correspondiente a $n \geq 2$ dependerá de la temperatura a la que se evalúa la función de partición. Sin embargo, nótese que estas

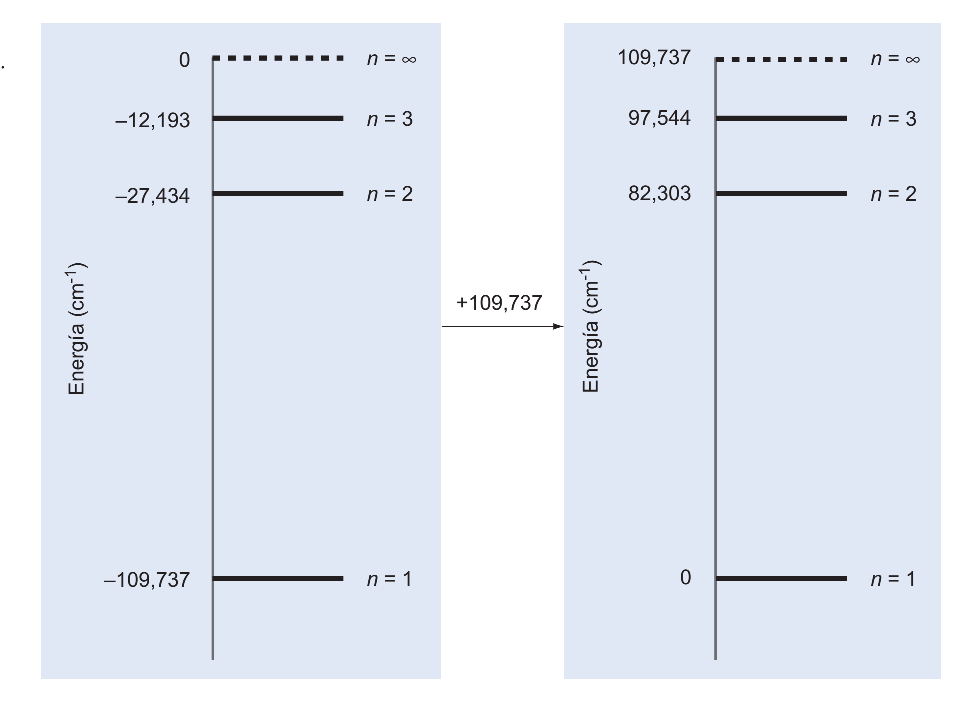


FIGURA 32.14
Energías orbitales del átomo de hidrógeno. (a) Las energías orbitales obtenidas en la resolución de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno. (b) Los niveles de energía desplazados 109,737 cm^{-1}, de forma que la energía orbital más baja es 0.

energías son muy grandes. Consideremos la definición de "temperatura electrónica" o Θ_E, exactamente de la misma forma que se definieron las temperaturas rotacional y vibracional:

$$\Theta_E = \frac{hcE_n}{k} = \frac{E_n}{0.695\ \text{cm}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \tag{32.57}$$

Con la definición de $E_1 = 0$, la energía del orbital $n = 2$, E_2, es 82,303 cm^{-1} que corresponde a ¡ $\Theta_E = 118{,}421$ K! Esta es una temperatura extremadamente elevada y este simple cálculo ilustra la principal diferencia entre los niveles de energía electrónicos y los demás grados de libertad discutidos hasta aquí. Los grados de libertad electrónicos se caracterizan, generalmente, por espaciados de los niveles que son muy grandes con relación a kT. Por tanto, sólo el estado electrónico fundamental está poblado en una extensión significativa (pese a que se conocen excepciones, como las presentadas en los Problemas del final de este Capítulo). Aplicando esta descripción conceptual al átomo de hidrógeno, los términos de la función de partición correspondientes a $n \geq 2$ serán muy pequeños a 298 K. Por ejemplo, el término del estado $n = 2$ es como sigue:

$$e^{-\beta hcE_2} = \exp\left[\frac{-(6.626\times10^{-34}\ \text{J s})(3.00\times10^{10}\ \text{cm s}^{-1})(82{,}303\ \text{cm}^{-1})}{(1.38\times10^{-23}\ \text{J K}^{-1})(298\ \text{K})}\right] = e^{-397.3} \approx 0$$

Los términos correspondientes a orbitales de energía elevados serán también extremadamente pequeños, de forma que la función de partición electrónica del átomo de hidrógeno es ~2 a 298 K. En general, se debe considerar la contribución de cada estado a la función de partición, resultando la siguiente expresión para la función de partición electrónica:

$$q_E = \sum_n g_n e^{-\beta hcE_n} \tag{32.58}$$

En la expresión de la función de partición electrónica, el término exponencial de cada nivel de energía se multiplica por la degeneración del nivel, g_n. Si el espaciado de los niveles de energía es muy grande comparado con kT, entonces $q_E \sim g_O$, la degeneración del estado fundamental. Sin embargo, ciertos átomos y moléculas pueden tener estados electrónicos excitados que son energéticamente accesibles en relación a kT, y la contribución de estos estados se incluye en la evaluación de la función de partición. El siguiente problema proporciona un ejemplo de un sistema de este tipo.

PROBLEMA EJEMPLO 32.12

Los nueve niveles de energía más bajos del vanadio (V) gaseoso tienen las siguientes energías y degeneraciones:

Nivel(n)	Energía(cm^{-1})	Degeneración
0	0	4
1	137.38	6
2	323.46	8
3	552.96	10
4	2112.28	2
5	2153.21	4
6	2220.11	6
7	2311.36	8
8	2424.78	10

¿Cuál es el valor de la función de partición electrónica para el V a 298 K?

Solución

Debido a la presencia en el V de electrones desapareados, los estados electrónicos excitados son accesibles en relación a kT. Por tanto, la función de partición no es simplemente igual a la degeneración del estado fundamental y en su lugar debe determinarse escribiendo explícitamente la suma, poniendo cuidadosa atención en la energía y la degeneración de cada nivel:

$$
\begin{aligned}
q_E &= \sum_n g_n e^{-\beta hcE_n} = g_o e^{-\beta hcE_0} + g_1 e^{-\beta hcE_1} + g_2 e^{-\beta hcE_2} + g_3 e^{-\beta hcE_0} + g_4 e^{-\beta hcE_0} + \ldots \\
&= 4\exp\left[\frac{-0\ \text{cm}^{-1}}{(0.695\ \text{cm}^{-1}\ \text{K}^{-1})(298\ \text{K})}\right] + 6\exp\left[\frac{-137.38\ \text{cm}^{-1}}{(0.695\ \text{cm}^{-1}\ \text{K}^{-1})(298\ \text{K})}\right] \\
&\quad + 8\exp\left[\frac{-323.46\ \text{cm}^{-1}}{(0.695\ \text{cm}^{-1}\ \text{K}^{-1})(298\ \text{K})}\right] + 10\exp\left[\frac{-552.96\ \text{cm}^{-1}}{(0.695\ \text{cm}^{-1}\ \text{K}^{-1})(298\ \text{K})}\right] \\
&\quad + 2\exp\left[\frac{-2112.28\ \text{cm}^{-1}}{(0.695\ \text{cm}^{-1}\ \text{K}^{-1})(298\ \text{K})}\right] + \ldots
\end{aligned}
$$

Nótese en la expresión precedente que la energía del estado $n = 4$ (2112.28 cm^{-1}) es grande con respecto a kT (208 cm^{-1}). El término exponencial de este estado es aproximadamente e^{-10}, o 4.5×10^{-5}. Por tanto, la contribución del estado $n = 4$ y estados de energía más altos a la función de partición es extremadamente modesta y esos términos se pueden despreciar cuando se evalúa la función de partición. Centrándonos en los estados de energía más bajos que aportan la contribución dominante a la función de partición resulta que:

$$
\begin{aligned}
q_E &\approx 4\exp\left[\frac{-0\ \text{cm}^{-1}}{(0.695\ \text{cm}^{-1}\ \text{K}^{-1})(298\ \text{K})}\right] + 6\exp\left[\frac{-137.38\ \text{cm}^{-1}}{(0.695\ \text{cm}^{-1}\ \text{K}^{-1})(298\ \text{K})}\right] \\
&\quad + 8\exp\left[\frac{-323.46\ \text{cm}^{-1}}{(0.695\ \text{cm}^{-1}\ \text{K}^{-1})(298\ \text{K})}\right] + 10\exp\left[\frac{-552.96\ \text{cm}^{-1}}{(0.695\ \text{cm}^{-1}\ \text{K}^{-1})(298\ \text{K})}\right] \\
&\approx 4 + 6(0.515) + 8(0.211) + 10(0.070) \\
&\approx 9.49
\end{aligned}
$$

En resumen, si la energía de un estado electrónico excitado es suficientemente mayor que kT, la contribución del estado a la función de partición electrónica será mínima y el estado se podrá despreciar en la evaluación numérica de la función de partición.

Pese a que la discusión previa se centra en sistemas atómicos, a las moléculas se aplica una lógica similar. Los niveles de energía electrónicos moleculares se introdujeron en la discusión de la teoría de orbitales moleculares (OM) en el Capítulo 25. En la teoría OM, se usan las combinaciones lineales de orbitales atómicos para construir una nueva serie de orbitales electrónicos conocidos como orbitales moleculares. Los orbitales moleculares difieren en energía y la configuración electrónica de la molécula se determina situando los electrones, con el espín apareado, en los orbitales, partiendo del orbital de energía más baja. El orbital molecular ocupado de energía más elevada se rotuló como HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). En la Figura 32.15 se presenta el diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares del butadieno.

La Figura 32.15 presenta ambos estados del butadieno, el de energía electrónica más bajo y el más alto, con la diferencia de energías correspondiente a la promoción de un electrón del HOMO al orbital molecular más bajo desocupado (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital). La separación de energía entre estos dos estados corresponde a la cantidad de energía invertida en excitar un electrón. La longitud de onda de la transición electrónica de energía más baja del butadieno es ~220 nm, mostrando que la separación entre HOMO y LUMO es ~45,000 cm^{-1}, significativamente mayor que kT a 298 K. Por tanto, a la función de partición electrónica solamente contribuye el estado de energía electrónica más baja, y $q_E = 1$ para el butadieno, ya que la degeneración del nivel de energía más bajo es uno. Típicamente, el primer nivel excitado electrónico de las moléculas estará entre 5000 y 50,000 cm^{-1} más alto en energía que el nivel más bajo, de forma que a temperatura ambiente solamente se considera este nivel más bajo en la evaluación de la función de partición:

$$q_E = \sum_{n=0} g_n e^{-\beta E_n} \approx g_0 \tag{32.59}$$

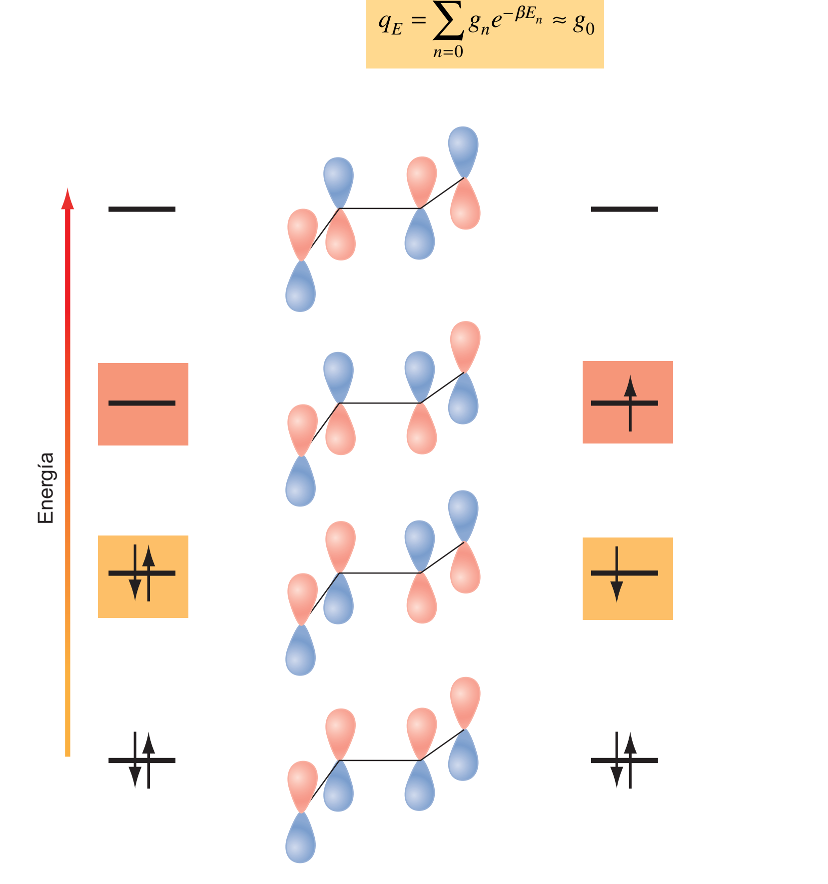


FIGURA 32.15
Descripción de los orbitales moleculares del butadieno. El orbital molecular más alto ocupado (HOMO) está indicado por el rectángulo amarillo, y el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) está indicado por el rectángulo rosa. A la izquierda se muestra la configuración electrónica de energía más baja, y en la derecha la configuración de energía más alta siguiente, correspondiente a la promoción de un electrón desde el HOMO al LUMO.

En ausencia de degeneración del estado electrónico fundamental, la función de partición electrónica es igual a uno.

32.10 Revisión

Dadas las numerosas deducciones, ecuaciones y ejemplos proporcionados en este Capítulo, es importante para el lector centrar los conceptos principales desarrollados a través de él. Hay dos metas principales en este Capítulo: relacionar la partición canónica, Q, con la función de partición molecular, q, y expresar la función de partición molecular en términos de los grados de libertad energéticos individuales. La relación entre la función de partición molecular y la canónica depende de que las unidades individuales comprendidas en el conjunto sean distinguibles o indistinguibles, de forma que

$$Q_{Total} = q_{Total}^{N} \text{ (distinguible)}$$

$$Q_{Total} = \frac{1}{N!} q_{Total}^{N} \text{ (indistinguible)}$$

La evaluación de la función de partición canónica requiere el conocimiento de la función de partición molecular total, que es igual al producto de las funciones de partición de cada grado de libertad energético:

$$q_{Total} = q_T q_R q_V q_E$$

Un ejemplo ayudará a ilustrar la aproximación que se ha desarrollado en este Capítulo. Imaginemos que estamos interesados en la función de partición canónica de un mol de una molécula diatómica a una temperatura arbitraria. En primer lugar, las moléculas gaseosas son indistinguibles, de forma que

$$Q = \frac{1}{N_A!} q_{Total}^{N_A}$$

A continuación, la expresión de la función de partición molecular total está dada simplemente por

$$\begin{aligned} q_{Total} &= q_T q_R q_V q_E \\ &= \left(\frac{V}{\Lambda^3}\right)\left(\frac{1}{\sigma\beta hcB}\right)\left(\frac{1}{1-e^{-\beta hc\tilde{\nu}}}\right)(g_0) \end{aligned}$$

Nótese que hemos usado las expresiones apropiadas de las funciones de partición rotacional y vibracional de una molécula diatómica. La evaluación numérica de la ecuación precedente requiere el conocimiento de los parámetros moleculares específicos, el volumen del gas y la temperatura del conjunto. Sin embargo, la aproximación conceptual es universal e ilustra la conexión entre el conjunto Q y las propiedades microscópicas de las unidades individuales del conjunto q. Usando esta aproximación, podemos conectar la descripción microscópica de las moléculas con el comportamiento macroscópico de los conjuntos moleculares, una tarea que exploraremos en el Capítulo siguiente.

Para lecturas adicionales

Chandler, D., *Introduction to Modern Statistical Mechanics*. Oxford, New York, 1987.

Hill, T., *Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications*. Dover, New York, 1956.

McQuarrie, D., *Statistical Mechanics*. Harper & Row, New York, 1973.

Nash, L. K., "*On the Boltzmann Distribution Law.*" J. Chemical Education 59 (1982), 824.

Nash, L. K., *Elements of Statistical Thermodynamics*. Addison-Wesley, San Francisco, 1972.

Noggle, J. H., *Physical Chemistry*. HarperCollins, New York, 1996.

Townes, C. H., y A. L. Schallow, *Microwave Spectroscopy*. Dover, New York, 1975. (Este libro contiene un excelente apéndice de constantes espectroscópicas.)

Widom, B., *Statistical Mechanics.* Cambridge University Press, Cambridge, 2002.

Vocabulario

conjunto
conjunto canónico
constante rotacional
diatómica
función de partición
función de partición canónica
función de partición electrónica
función de partición molecular
función de partición traslacional
función de partición vibracional
grados de libertad energéticos
límite de alta temperatura (alta T)
longitud de onda de de Broglie
longitud de onda térmica
número de simetría
orto hidrógeno
para hidrógena
poliatómica
temperatura rotacional
temperatura vibracional
teorema de equipartición

Cuestiones sobre conceptos

C32.1 ¿Qué es el conjunto canónico? ¿Qué propiedades se mantienen constantes en este conjunto?

C32.2 ¿Cuál es la relación entre Q y q? ¿Cómo difiere esta relación si las partículas de interés son distinguibles frente a indistinguibles?

C32.3 Relacone los grados de libertad energéticos atómicos y moleculares discutidos en este Capítulo. Para cada grado de libertad energético, resuma brevemente el correspondiente modelo mecanocuántico.

C32.4 ¿Para qué grados de libertad energéticos son pequeños los espaciados entre los grados de libertad energéticos en relación con kT a temperatura ambiente?

C32.5 Para los grados de libertad traslacional y rotacional, la evaluación de la función de partición supone el reemplazo de la suma por una integración. ¿Por qué se puede llevar a cabo la integración? ¿Cómo se relaciona esto con la discusión de las distribuciones de probabilidad de variables discretas tratadas como continuas?

C32.6 ¿Cuál es la aproximación de alta T para rotaciones y vibraciones? Para qué grado de libertad es de esperar que esta aproximación sea válida, generalmente, a temperatura ambiente?

C32.7 Establezca el teorema de equipartición. ¿Por qué este teorema es inherentemente clásico?

C32.8 ¿Por qué la función de partición electrónica generalmente es igual a la degeneración del estado electrónico excitado?

C32.9 ¿Qué es q_{Total}, y como se construye usando las funciones de partición de cada grado de libertad energético discutido en este Capítulo?

C32.10 ¿Por qué es posible hacer cero la energía del nivel de energía fundamental vibracional y electrónico?

Problemas

P32.1 Evalúe la función de partición traslacional del H_2 confinado en un volumen de 100 cm^3 a 298 K. Efectúe el mismo cálculo para el N_2 en idénticas condiciones (Pista: es necesario reevaluar la expresión completa de q_T?).

P32.2 Evalúe la función de partición translacional del Ar confinado en un volumen de 1000 cm^3 a 298 K. ¿A qué temperatura será idéntica la función de partición translacional de Ne a la de Ar a 298 K confinados en el mismo volumen?

P32.3 ¿A qué temperatura hay un número de Avogadro de estados traslacionales disponibles de O_2 confinados en un volumen de 1000 cm^3?

P32.4 Imagine Ar gaseoso a 298 K confinado a moverse en un plano bidimensional de área 1.00 cm^2. ¿Cuál es el valor de la función de partición traslacional?

P32.5 Para N_2 a 77.3 K, 1 atm, en un recipiente de 1 cm^3, calcule la función de partición translacional y la ratio de esta función de partición con el número de moléculas de N_2 presentes en esas condiciones.

P32.6 ¿Cuál es el número de simetría de las siguientes moléculas?

a. $^{35}Cl^{37}Cl$
b. $^{35}Cl^{35}Cl$
c. H_2O
d. C_6H_6
e. CH_2Cl_2

P32.7 ¿Qué especies tienen la mayor función de partición rotacional: H_2, HD o D_2? ¿Cuál de esas especies tienen la función de partición traslacional mayor suponiendo que el volumen y la temperatura son idénticas? Cuando se evalúan las funciones de partición rotacional, se puede suponer que es válido el límite de alta temperatura.

P32.8 Considere para H_2 ($B = 60.853$ cm^{-1}) para el que sólo están disponibles los niveles J par. Evalúe la función de partición rotacional para esta especie a 50 K. Lleve a cabo el mismo cálculo para HD ($B = 45.655$ cm^{-1}).

P32.9 ¿Para cuál de las siguientes moléculas diatómicas es válida la expresión de alta temperatura de la función de partición rotacional si $T = 40$ K?

a. DBr ($B = 4.24$ cm^{-1})

b. DI ($B = 3.25$ cm^{-1})

c. CsI ($B = 0.0236$ cm^{-1})

d. $F^{35}Cl$ ($B = 0.516$ cm^{-1})

P32.10 Calcule la función de partición rotacional de SO_2 a 298 K, donde $B_A = 2.03$ cm^{-1}, $B_B = 0.344$ cm^{-1} y $B_C = 0.293$ cm^{-1}.

P32.11 Calcule la función de partición rotacional de ClNO a 500 K donde $B_A = 2.84$ cm^{-1}, $B_B = 0.187$ cm^{-1} y $B_C = 0.175$ cm^{-1}.

P32.12

a. En el espectro rotacional de $H^{35}Cl$ ($I = 2.65 \times 10^{-47}$ kg m^2), la transición correspondiente de $J = 4$ a $J = 5$ es la más intensa. ¿A qué temperatura se obtuvo el espectro?

b. A 1000 K, ¿qué transición rotacional del $H^{35}Cl$ es de esperar que muestre la máxima intensidad ?

c. ¿Es de esperar que las respuestas de los apartados (a) y (b) cambien si el espectro fuera el de $H^{37}Cl$?

P32.13 Calcule la función de partición rotacional para el oxígeno ($B = 1.44$ cm^{-1}) en su punto de ebullición, 90.2 K, usando la aproximación de alta temperatura y mediante una suma discreta. ¿Por qué solamente se incluyen en esta suma los valores impares de J ?

P32.14

a. Calcule la población porcentual de los 10 primeros niveles de energía rotacionales para HBr ($B = 8.46$ cm^{-1}) a 298 K.

b. Repita este cálculo para HF suponiendo que la longitud de enlace de esta molécula es idéntica a la de HBr.

P32.15 En general, el límite de alta temperatura para la función de partición rotacional es apropiado para casi todas las moléculas a temperaturas por encima del punto de ebullición. El hidrógeno es una excepción de esta generalidad ya que el momento de inercia es pequeño debido a la pequeña masa del H. Dado esto, otras moléculas con H también pueden representar excepciones a esta regla general. Por ejemplo, el metano (CH_4) tiene momentos de inercia relativamente modestos ($I_A = I_B = I_C = 5.31 \times 10^{-40}$ g cm^2) y tiene un punto de ebullición relativamente bajo de $T = 112$ K.

a. Determine B_A, B_B y B_C para esta molécula.

b. Use la respuesta del apartado (a) para determinar la función de partición rotacional. ¿Es válido el límite de alta temperatura?

P32.16 Calcule la función de partición vibracional para $H^{35}Cl$ a 300 y 3000 K. ¿Qué fracción de moléculas estará en el estado vibracional fundamental a estas temperaturas?

P32.17 Para IF ($\tilde{\nu} = 610$ cm^{-1}) calcule la función de partición vibracional y las poblaciones de los tres primeros niveles de energía vibracional a $T = 300$ y 3000 K. Repita el cálculo para IBr ($\tilde{\nu} = 269$ cm^{-1}). Compare las probabilidades de IF y IBr. ¿Puede explicar las diferencias entre las probabilidades de estas moléculas?

P32.18 Evalúe la función de partición vibracional de H_2O a 2000 K para la que las frecuencias vibracionales son 1615, 3694 y 3802 cm^{-1}.

P32.19 Evalúe la función de partición vibracional del SO_2 a 298 K para la que las frecuencias vibracionales son 519, 1151 y 1361 cm^{-1}.

P32.20 Evalúe la función de partición vibracional del NH_3 a 1000 K para el que las frecuencias vibracionales son 950, 1627.5 (doblemente degenerado), 3335 y 3414 cm^{-1} (doblemente degenerado). ¿Hay algún modo que puede pasar por alto en este cálculo? ¿Por qué sí o por qué no?

P32.21 Al deducir la función de partición vibracional, se empleó una expresión matemática para la expresión en serie de la función de partición. Sin embargo, ¿qué ocurre si se lleva a cabo una integración en lugar de una suma para evaluar la función de partición? Evalúe la siguiente expresión de la función de partición vibracional:

$$q_V = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta hcn\tilde{\nu}} \approx \int_0^{\infty} e^{-\beta hcn\tilde{\nu}} dn$$

¿En qué condiciones es de esperar que sea aplicable la expresión resultante de q_V?

P32.22 Tiene en su posesión el primer espectro vibracional de una molécula diatómica, X_2, obtenido a 1000 K. A partir del espectro determine que fracción de moléculas ocupa un estado vibracional dado n es como sigue:

n	0	1	2	3	>3
Fracción	0.352	0.184	0.0963	0.050	0.318

¿Cuál es el espaciado de energía vibracional de X_2?

P32.23

a. En este Capítulo, se ha supuesto que es válido el modelo del oscilador armónico, de forma que la anarmonicidad se puede despreciar. Sin embargo, se puede incluir la anarmonicidad en la expresión de la energía vibracional. Los niveles de energía del oscilador armónico están dados por

$$E_n = hc\tilde{\nu}\left(n + \frac{1}{2}\right) - hc\chi\tilde{\nu}\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 + \ldots$$

Despreciando la energía del punto cero, los niveles de energía son $E_n = hc\tilde{\nu}n - hc\tilde{\chi}\tilde{\nu}n^2 + \ldots$. Usando la expresión precedente, demuestre que la función de partición vibracional del oscilador anarmónico es

$$q_{V,\,anarmónico} = q_{V,\,arm}\ (1 + \beta hc\tilde{\chi}\tilde{\nu}q_{V,\,arm}^2\ (e^{-2\beta\tilde{\nu}n} + e^{-\beta\tilde{\nu}n}))$$

Al deducir el resultado precedente, es útil la siguiente relación:

$$\sum_{n=0}^{\infty} n^2 x^n = \frac{x^2 + x}{(1-x)^3}$$

b. Para H_2, $\tilde{\nu} = 4401.2$ cm^{-1} y $\xi\tilde{\nu} = 121.3$ cm^{-1}. Use el resultado del apartado (a) para determinar el porcentaje de error de q_V si se ignora la anarmonicidad.

P32.24 Considere una partícula libre para trasladar en una dimensión. El Hamiltoniano clásico es $H = p^2/2m$.

a. Determine $q_{clásica}$ para este sistema. ¿Con qué sistema cuántico se puede comparar para determinar la equivalencia de los tratamientos mecanoestadísticos clásico y cuántico?

b. Deduzca $q_{clásica}$ para un sistema con movimiento traslacional en tres dimensiones en el que $H = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m$.

P32.25 Evalúe la función de partición electrónica para el Fe atómico a 298 K dados los siguientes niveles de energía.

Nivel(n)	Energía(cm^{-1})	Degeneración
0	0	9
1	415.9	7
2	704.0	5
3	888.1	3
4	978.1	1

P32.26

a. Evalúe la función de partición electrónica para el Si atómico a 298 K, dados los siguientes niveles de energía

Nivel(n)	Energía (cm^{-1})	Degeneración
0	0	1
1	77.1	3
2	223.2	5
3	6298	5

b. ¿A qué temperatura contribuirá el nivel de energía $n = 3$ un 0.1 a la función de partición electrónica?

P32.27 El NO es un ejemplo bien conocido de un sistema molecular en el que los niveles de energía electrónicos excitados son fácilmente accesibles a temperatura ambiente. Ambos estados electrónicos, fundamental y excitado están doblemente degenerados y están separados por 121.1 cm^{-1}.

a. Evalúe la función de partición elctrónica de esta molécula a 298 K.

b. Determine la temperatura a la que $q_E = 3$.

P32.28 Determine la función de partición molecular total del I_2, confinado en un volumen de 1000 cm^3 a 298 K. Otra información que le será útil: $B = 0.0374$ cm^{-1}, $\tilde{\nu} = 208$ cm^{-1} y el estado electrónico fundamental es no degenerado.

P32.29 Determine la función de partición molecular total para H_2O gaseosa a 1000 K confinada en un volumen de 1 cm^3. Las constantes rotacionales del agua son $B_A = 27.8$ cm^{-1}, $B_B = 14.5$ cm^{-1} y $B_C = 9.95$ cm^{-1}. Las frecuencias vibracionales son 1615, 3694 y 3802 cm^{-1}. El estado electrónico fundamental es no degenerado.

P32.30 El efecto de la simetría sobre la función de partición rotacional de H_2 se evaluó reconociendo que cada hidrógeno es una partícula con espín 1/2 y es, por tanto, un fermión. Sin embargo, este desarrollo no está limitado a fermiones, sino que también es aplicable a bosones. Considere CO_2 en el que la rotación de 180° produce el intercambio de dos partículas de espín 0.

a. Debido a que la función de onda global que describe el intercambio de dos bosones debe ser simétrica con respecto al intercambio, ¿a qué niveles J está limitada la suma para evaluar q_R para CO_2?

b. La constante rotacional de CO_2 es 0.390 cm^{-1}. Calcule q_R a 298 K. ¿Tiene que evaluar q_R mediante la suma de los niveles de energía rotacional permitidos? ¿Por qué sí o por qué no?

Simulaciones, animaciones y problemas basados en la Web

W32.1 En esta simulación basada en la web se investiga la variación de q_T, q_R y q_V con la temperatura, para tres moléculas diatómicas: HF, H^{35}Cl y ^{35}ClF. Se llevan a cabo comparaciones de q_T y q_R para ilustrar la dependencia de la masa y la temperatura de esas funciones de partición. También se investiga la dependencia esperada de q_T, q_R y q_V con la temperatura en el límite de alta temperatura.

CAPÍTULO 33

Termodinámica Estadística

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

Con los conceptos centrales de la Mecánica Estadística en la mano, se pueden explorar las relaciones entre la Mecánica Estadística y la Termodinámica Clásica. En este capítulo, usando la Mecánica Estadística se conecta el punto de vista microscópico de la materia con las cantidades termodinámicas fundamentales tales como la energía interna, entropía y energía libre de Gibbs. Como mostraremos, la perspectiva estadística no sólo es capaz de reproducir las propiedades termodinámicas de la materia, sino que también proporciona explicación crítica de los detalles microscópicos que hay tras esas propiedades. Al profundizar en el comportamiento de los sistemas químicos veremos que la aportación de la perspectiva estadística es notable. ■

33.1 Energía

Comenzamos nuestra discusión de Termodinámica Estadística volviendo al conjunto canónico (Sección 32.1) y considerando el valor de la **energía media** de una unidad del conjunto, $\langle \varepsilon \rangle$, que simplemente es la **energía total** del conjunto, E, dividida por el número de unidades del mismo, N:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{E}{N} = \frac{\sum_n \varepsilon_n a_n}{N} = \sum_n \varepsilon_n \frac{a_n}{N} \tag{33.1}$$

En esta ecuación, ε_n es la energía del nivel n y a_n su correspondiente número de ocupación. Consistente con nuestro desarrollo del Capítulo 32, el conjunto se divide de forma que haya un átomo o molécula en cada unidad. La distribución de Boltzmann para una serie de niveles de energía no degenerados es

$$\frac{a_n}{N} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_n}}{q} \tag{33.2}$$

Donde, q es la función de partición molecular. Sustituyendo la Ecuación (33.2) en (33.1) obtenemos

$$\langle \varepsilon \rangle = \sum_n \varepsilon_n \frac{a_n}{N} = \frac{1}{q} \sum_n \varepsilon_n e^{-\beta \varepsilon_n} \tag{33.3}$$

Como paso final de la deducción de $\langle \varepsilon \rangle$, consideremos la derivada de la función de partición molecular con respecto a β, que viene dada por

$$\frac{-dq}{d\beta} = \sum_n \varepsilon_n e^{-\beta \varepsilon_n} \tag{33.4}$$

Usando la Ecuación (33.4), se puede reescribir la Ecuación (33.3) para obtener las siguientes expresiones de la energía media de la unidad y la energía del conjunto total:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{-1}{q}\left(\frac{dq}{d\beta}\right) = -\left(\frac{d \ln q}{d\beta}\right) \quad (33.5)$$

$$E = N\langle \varepsilon \rangle = \frac{-N}{q}\left(\frac{dq}{d\beta}\right) = -N\left(\frac{d \ln q}{d\beta}\right) \quad (33.6)$$

Al mismo tiempo, las Ecuaciones (33.5) y (33.6) son fáciles de evaluar tomando la derivada con respecto a T en lugar de β. Usando la definición $\beta = (kT)^{-1}$,

$$\frac{d\beta}{dT} = \frac{d}{dT}(kT)^{-1} = -k(kT)^{-2} = -\frac{1}{kT^2} \quad (33.7)$$

Usando la Ecuación (33.7), las expresiones de la energía media y la total, se pueden escribir:

$$\langle \varepsilon \rangle = kT^2\left(\frac{d \ln q}{dT}\right) \quad (33.8)$$

$$E = NkT^2\left(\frac{d \ln q}{dT}\right) \quad (33.9)$$

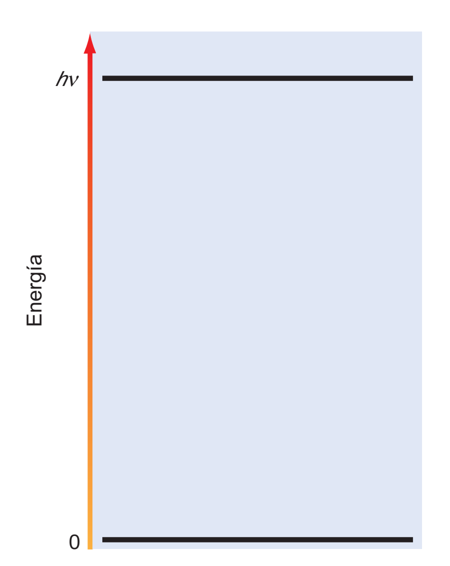


FIGURA 33.1
Descripción del sistema de dos niveles.

La Ecuación (33.9) muestra que E cambia con la temperatura, un resultado familiar en nuestro estudio de la Termodinámica. El Problema Ejemplo 33.1 implica a un conjunto que comprende partículas con dos niveles de energía, comúnmente referido como sistema de dos niveles (*véase* Figura 33.1), para ilustrar la variacion de E con T. Para deducir la forma funcional de E para este conjunto, se debe construir q y usarla para deducir una expresión de E, como se muestra a continuación.

PROBLEMA EJEMPLO 33.1

Determine la energía total de un conjunto que consta de N partículas que sólo tienen dos niveles de energía separados por la energía $h\nu$.

Solución

Los niveles de energía de las partículas se ilustran en la Figura 33.1. Como se ha mencionado, los sistemas con sólo dos niveles de energía se refieren comúnmente como sistemas de dos niveles. Para determinar la energía media, se debe evaluar la función de partición que describe este sistema. La función de partición consta de una suma de dos términos:

$$q = 1 + e^{-\beta h\nu}$$

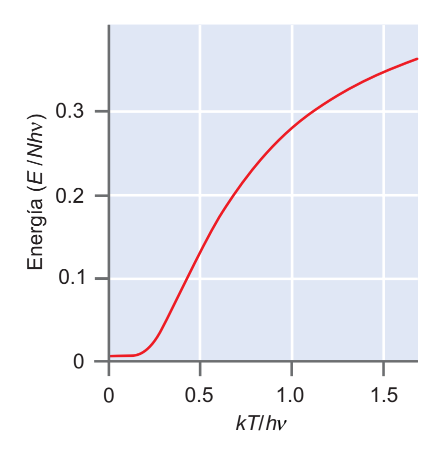
La derivada de la función de partición con respectco a β es

$$\frac{dq}{d\beta} = \frac{d}{d\beta}(1 + e^{-\beta h\nu}) = -h\nu e^{-\beta h\nu}$$

Usando este resultado, la energía total es

$$E = \frac{-N}{q}\left(\frac{dq}{d\beta}\right) = \frac{-N}{(1 + e^{-\beta h\nu})}(-h\nu^{-\beta h\nu}) = \frac{Nh\nu e^{-\beta h\nu}}{1 + e^{-\beta h\nu}} = \frac{Nh\nu}{e^{\beta h\nu} + 1}$$

En el paso final de este ejemplo, para facilitar la evaluación numérica se ha multiplicado la expresión de E por la unidad, en la forma $\exp(\beta h\nu)/\exp(\beta h\nu)$.



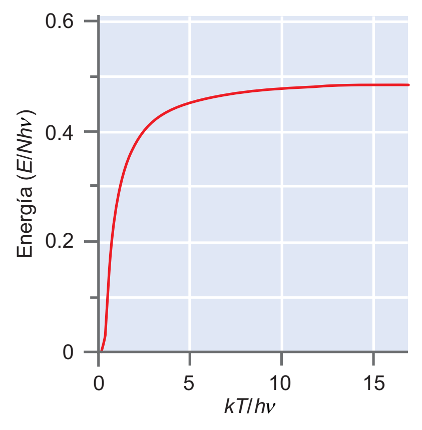


FIGURA 33.2
Energía total en función de la temperatura para un conjunto que consta de unidades que tienen dos niveles de energía separados por una cantidad $h\nu$. La temperatura se describe relativa al salto de energía mediante $kT/h\nu$. La representación de la parte superior proporciona una vista ampliada de la región de bajo $kT/h\nu$, representada en la parte inferior.

La Figura 33.2 presenta la evolución de E con T para el sistema de dos niveles de la Figura 33.1. Como se presenta en la figura la energía total se divide por el número de partículas del conjunto, N, y el espaciado de los niveles de energía, $h\nu$. Además, la temperatura se expresa como kT dividida por el espaciado de energía entre los niveles.

Dos interesantes conclusiones son evidentes en la Figura 33.2. Primera, a las temperaturas más bajas, la energía total no cambia apreciablemente conforme crece la temperatura, hasta $kT/h\nu < 0.2$, momento en que se observa un crecimiento significativo de E. Segunda, la energía total alcanza un valor límite a alta temperatura, y el posterior crecimiento de T no afecta a la energía total. ¿Por qué ocurre esto? Recordemos que el cambio de energía de un sistema está correlacionado con un cambio de los números de ocupación, estando más poblados los niveles de energía más elevados conforme aumenta la temperatura. Para el sistema de dos niveles presentado anteriormente, la probabilidad de ocupación del nivel de energía excitado es

$$p_1 = \frac{a_1}{N} = \frac{e^{-\beta h\nu}}{q} = \frac{e^{-\beta h\nu}}{1+e^{-\beta h\nu}} = \frac{1}{e^{\beta h\nu}+1} \qquad (33.10)$$

A $T = 0$, el término exponencial del denominador es infinito, de forma que $p_1 = 0$. La probabilidad de ocupación del estado excitado se hace finita cuando la cantidad de energía térmica disponible, kT, es comparable a la separación de energía entre los estados, $h\nu$. A temperaturas bajas $kT << h\nu$ y la probabilidad de ocupación del estado excitado es muy pequeña, de forma que el número de ocupación del estado excitado, a_1, es esencialmente nula. La inspección de la Ecuación (33.10) muestra que p_1 aumenta conforme $h\nu << kT$. A esas elevadas temperaturas, el término exponencial del denominador se aproxima a la unidad, y p_1 se aproxima a su valor límite de 0.5. Como este es un sistema de dos niveles, la probabilidad de ocupación del estado de energía más bajo debe también ser 0.5. Cuando la probabilidad de ocupación de todos los estados es igual, los números de ocupación no cambian. El resultado exacto para la evolución de p_1 en función de la temperatura se presenta en la Figura 33.3. De nuevo, la evolución con la temperatura se describe como $kT/h\nu$, de forma que kT se mide con respecto al salto de energía entre los dos estados. Nótese que el cambio de p_1 imita exactamente el comportamiento observado para la energía total, descrito en la Figura 33.2, demonstrando que los cambios de energía corresponden a cambios de los números de ocupación.

33.1.1 Energía y función de partición canónica

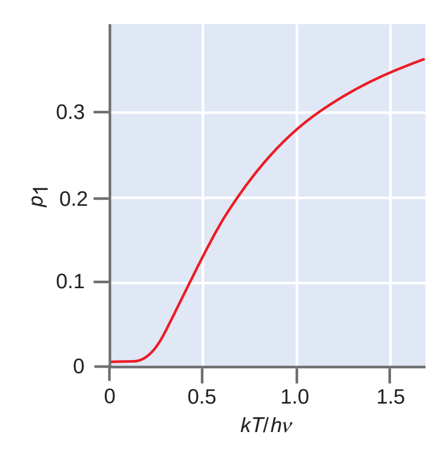
La Ecuación (33.9) nos permite calcular la energía del conjunto, pero ¿con qué cantidad termodinámica está relacionada esta energía? Recordemos que estamos interesados en el conjunto canónico en el que N, V y T se mantienen constantes. Como V es constante, no puede haber trabajo tipo P-V, y por la primera ley de la Termodinámica, cualquier cambio de energía interna se debe a un flujo de calor, q_V. Usando la primera ley, el calor está relacionado con el cambio de la **energía interna** del sistema a volumen constante por

$$U - U_o = q_V \qquad (33.11)$$

En la Ecuación (33.11), q_V es el calor, no la función de partición molecular. La energía expresada según la Ecuación (33.11) es la diferencia de la energía interna a una temperatura finita y a 0 K. Si hay energía residual, se debe incluir la energía interna presente a 0 K para determinar la energía global del sistema. Sin embargo, por convenio U_o generalmente se hace cero. Por ejemplo, en el caso de los dos niveles descrito anteriormente, la energía interna será cero a 0 K ya que la energía del estado fundamental se define como cero.

La segunda relación importante a establecer es entre la energía interna y la función de partición canónica. Afortunadamente, ya hemos obtenido esta relación. Para un conjunto de partículas no interactuantes indistinguibles, la función de partición canónica viene dada por

$$Q = \frac{q^N}{N!} \qquad (33.12)$$



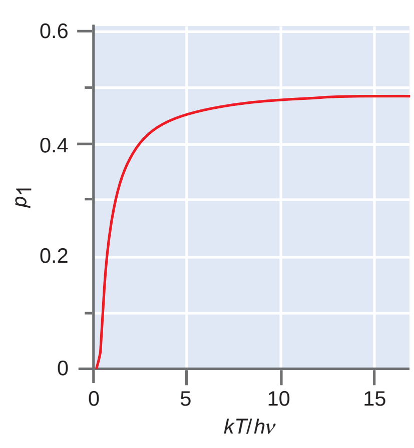


FIGURA 33.3
Probabilidad de ocupación del estado excitado en un sistema de dos niveles en función de la temperatura. La evolución con la temperatura se representa a través de $kT/h\nu$.

En la Ecuación (33.12), q es la función de partición molecular. Tomando el logaritmo natural de la Ecuación (33.12),

$$\ln Q = \ln\left(\frac{q^N}{N!}\right) = N \ln q - \ln N! \tag{33.13}$$

Finalmente, tomando la derivada en la Ecuación (33.13) con respecto a β y reconociendo que ln(N!) es constante en el conjunto canónico,

$$\begin{aligned} \frac{d \ln Q}{d\beta} &= \frac{d}{d\beta}(N \ln q) - \frac{d}{d\beta}(\ln N!) \\ &= N\frac{d \ln q}{d\beta} \end{aligned} \tag{33.14}$$

La última relación es simplemente la energía total; por tanto, la relación entre la función de partición canónica y la energía interna total, U, es simplemente

$$U = -\left(\frac{d \ln Q}{d\beta}\right)_V \tag{33.15}$$

PROBLEMA EJEMPLO 33.2

Para un conjunto consistente en un mol de partículas que tienen dos niveles de energía separados por $h\nu = 1.00 \times 10^{-20}$ J, ¿a qué temperatura la energía interna de este sistema será igual a 1.00 kJ?

Solución

Usando la expresión de la energía total y reconociendo que $N = nN_A$,

$$U = -\left(\frac{d \ln Q}{d\beta}\right)_V = -nN_A\left(\frac{d \ln q}{d\beta}\right)_V$$

Evaluando la expresión precedente y prestando atención a las unidades, tenemos

$$U = -nN_A\left(\frac{d}{d\beta}\ln q\right)_V = -\frac{nN_A}{q}\left(\frac{dq}{d\beta}\right)_V$$

$$\frac{U}{nN_A} = \frac{-1}{(1+e^{-\beta h\nu})}\left(\frac{d}{d\beta}(1+e^{-\beta h\nu})\right)_V$$

$$= \frac{h\nu e^{-\beta h\nu}}{1+e^{-\beta h\nu}} = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu}+1}$$

$$\frac{nN_A h\nu}{U} - 1 = e^{\beta h\nu}$$

$$\ln\left(\frac{nN_A h\nu}{U} - 1\right) = \beta h\nu = \frac{h\nu}{kT}$$

$$T = \frac{h\nu}{k\ln\left(\frac{nN_A h\nu}{U} - 1\right)}$$

$$= \frac{1.00\times10^{-20}\,\mathrm{J}}{(1.38\times10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}})\ln\left(\frac{(1\,\mathrm{mol})(6.022\times10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}})(1.00\times10^{-20}\,\mathrm{J})}{(1.00\times10^{3}\,\mathrm{J})} - 1\right)}$$

$$= 449\ \mathrm{K}$$

33.2 Energía y grados de libertad moleculares

En el capítulo previo, la relación entre la función de partición molecular total (q_{Total}) y las funciones de partición correspondientes a un grado de libertad energético individual se dedujo bajo la suposición de que los grados de libertad energéticos no están acoplados:

$$q_{Total} = q_T q_R q_V q_E \tag{33.16}$$

En esta aproximación, los subíndices T, R, V y E indican los grados de libertad energéticos translacional, rotacional, vibracional y electrónicos, respectivamente. De forma similar, la energía interna se puede descomponer en las contribuciones de cada grado de libertad energético:

$$\begin{aligned} U = -\left(\frac{d \ln Q}{d\beta}\right)_V &= -N\left(\frac{d \ln q}{d\beta}\right)_V \\ &= -N\left(\frac{d \ln(q_T q_R q_V q_E)}{d\beta}\right)_V \\ &= -N\left(\frac{d}{d\beta}\left(\ln q_T + \ln q_R + \ln q_V + \ln q_E\right)\right)_V \\ &= -N\left[\left(\frac{d \ln q_T}{d\beta}\right)_V + \left(\frac{d \ln q_R}{d\beta}\right)_V + \left(\frac{d \ln q_V}{d\beta}\right)_V + \left(\frac{d \ln q_E}{d\beta}\right)_V\right] \\ &= U_T + U_R + U_V + U_E \end{aligned} \tag{33.17}$$

La última línea de esta expresión muestra un resultado muy intuitivo—que la energía interna simplemente es la suma de las contribuciones de cada grado de libertad energético molecular. Este resultado también ilustra la conexión entre la propiedad macroscópica del conjunto (energía interna) y los detalles microscópicos de las unidades mismas (niveles de energía molecular). Para relacionar la energía interna total con los grados de libertad energéticos, se necesitan expresiones de las contribuciones de la energía a partir de cada grado de libertad energético (U_T, U_R y así sucesivamente). El resto de esta sección se dedica a deducir estas relaciones.

33.2.1 Traslaciones

La contribución a la energía interna del sistema procedente del movimiento traslacional es

$$U_T = \frac{-N}{q_T}\left(\frac{dq_T}{d\beta}\right)_V \tag{33.18}$$

En la Ecuación (33.18), q_T es la función de partición traslacional, que en tres dimensiones viene dada por

$$q_T = \frac{V}{\Lambda^3} \text{ donde } \Lambda^3 = \left(\frac{h^2\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} \tag{33.19}$$

Con esta función de partición, la contribución traslacional a la energía interna se convierte en

$$U_T = \frac{-N}{q_T}\left(\frac{dq_T}{d\beta}\right)_V = \frac{-N\Lambda^3}{V}\left(\frac{d}{d\beta}\frac{V}{\Lambda^3}\right)_V$$

$$= -N\Lambda^3\left(\frac{d}{d\beta}\frac{1}{\Lambda^3}\right)_V$$

$$= -N\Lambda^3\left(\frac{d}{d\beta}\left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{3/2}\right)_V$$

$$= -N\Lambda^3\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2}\left(\frac{d}{d\beta}\beta^{-3/2}\right)_V$$

$$= -N\Lambda^3\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2}\frac{-3}{2}\beta^{-5/2}$$

$$= \frac{3}{2}N\Lambda^3\left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{3/2}\beta^{-1}$$

$$= \frac{3}{2}N\beta^{-1}$$

$$U_T = \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}nRT \tag{33.20}$$

La Ecuación (33.20) tiene un aspecto familiar. Recuerde del Capítulo 2 que la energía interna de un gas monoatómico ideal es $nC_V\Delta T = 3/2(nRT)$ con $T_{inicial} = 0$ K, idéntica al resultado que acabamos de obtener. Es notable la convergencia entre las descripciones de la Termodinámica y la Mecánica Estadística en los sistemas de gases monoatómicos. También es importante notar que el punto de partida para deducir la relación precedente fue una descripción mecanocuántica del movimiento traslacional y la función de partición.

También es interesante resaltar que la contribución del movimiento traslacional a la energía interna es igual al predicho por el teorema de equipartición (Sección 32.8). El teorema de equipartición establece que cualquier término del Hamiltoniano clásico, que sea cuadrático con respecto al momento o la posición, contribuye con $kT/2$ a la energía. El Hamiltoniano correspondiente al movimiento traslacional tridimensional de un gas monoatómico ideal, es

$$H_{tras} = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \tag{33.21}$$

Cada término p^2 de la Ecuación (33.21) contribuirá con 1/2 kT a la energía por equipartición, de forma que la contribución total será 3/2 kT, o 3/2 RT para un mol de partículas que es idéntico al resultado deducido usando la descripción mecaoncuántica del movimiento traslacional. Este acuerdo no es sorprendente dada la diferencia de energía entre los niveles de energía traslacional, de forma que es esperable un comportamiento clásico.

33.2.2 Rotaciones

En la aproximación del rotor rígido, la función de partición rotacional de una molécula diatómica en el límite de alta temperatura viene dada por

$$q_R = \frac{1}{\sigma\beta hcB} \tag{33.22}$$

Con esta función de partición, la contribución a la energía interna del movimiento rotacional es

$$U_R = \frac{-N}{q_R}\left(\frac{dq_R}{d\beta}\right)_V = -N\sigma\beta hcB\left(\frac{d}{d\beta}\frac{1}{\sigma\beta hcB}\right)_V$$
$$= -N\beta\left(\frac{d}{d\beta}\beta^{-1}\right)_V$$
$$= -N\beta(-\beta^{-2})$$
$$= N\beta^{-1}$$
$$U_R = NkT = nRT \tag{33.23}$$

Recordemos del Capítulo 32 que la función de partición rotacional usada en la deducción es la de una molécula diatómica en la que la temperatura rotacional, Θ_R, es mucho menor que kT. En este límite, son accesibles un número significativo de estados rotacionales. Si Θ_R no es pequeña en relación a kT, es preciso la evaluación completa de la suma de la función de partición rotacional.

En el límite de alta temperatura, la energía rotacional se puede interpretar como la adición de contribuciones $1/2\ kT$ por cada momento de inercia que no se anula. Esta partición de la energía es análoga al caso de la energía traslacional discutido anteriormente en el conexto del teorema de equipartición. El concepto de equipartición se puede usar para extender el resultado de U_R obtenido para una molécula diatómica a moléculas poliatómicas lineales y no lineales. Como cada momento de inercia no nulo proporciona $1/2\ kT$ a la equipartición de la energía rotacional, podemos establecer que

$$U_R = nRT \quad \text{(poliatómica lineal)} \tag{33.24}$$

$$U_R = \frac{3}{2}nRT \quad \text{(poliatómica no lineal)} \tag{33.25}$$

El resultado para moléculas poliatómicas no lineales se puede confirmar evaluando la expresión de la energía rotacional media, empleando la función de partición de una poliatómica no lineal que se presentó en el capítulo previo.

33.2.3 Vibraciones

A diferencia de los grados de libertad traslacional y rotacional, el espaciado de los niveles de energía vibracional son, típicamente, mayores que kT, de forma que el teorema de equipartición no es aplicable a este grado de libertad energético. Afortunadamente, en el modelo del oscilador armónico, el espaciado regular de los niveles de energía proporciona una expresión relativamente simple de la función de partición vibracional:

$$q_V = (1 - e^{-\beta hc\tilde{\nu}})^{-1} \tag{33.26}$$

El término $\tilde{\nu}$ representa la frecuencia vibracional en unidades cm^{-1}. Usando esta función de partición, la contribución vibracional a la energía media es

$$U_V = \frac{-N}{q_V}\left(\frac{dq_V}{d\beta}\right)_V = -N(1 - e^{-\beta hc\tilde{\nu}})\left(\frac{d}{d\beta}(1 - e^{-\beta hc\tilde{\nu}})^{-1}\right)_V$$
$$= -N(1 - e^{-\beta hc\tilde{\nu}})(-hc\tilde{\nu}e^{-\beta hc\tilde{\nu}})(1 - e^{-\beta hc\tilde{\nu}})^{-2}$$
$$= \frac{Nhc\tilde{\nu}e^{-\beta hc\tilde{\nu}}}{(1 - e^{-\beta hc\tilde{\nu}})}$$
$$U_V = \frac{Nhc\tilde{\nu}}{e^{\beta hc\tilde{\nu}} - 1} \tag{33.27}$$

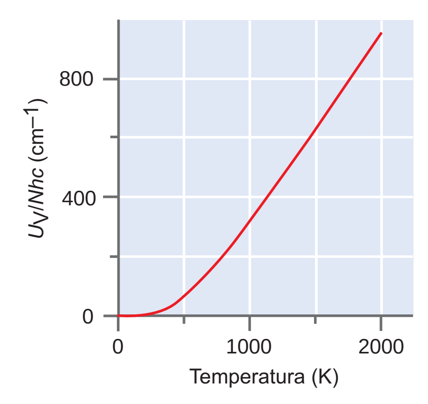


FIGURA 33.4
Variación de la energía vibracional media en función de la temperatura con $\tilde{\nu} = 1000\ cm^{-1}$.

En la Figura 33.4 se presenta la dependencia de la temperatura de U_V/Nhc para un grado de libertad vibracional con $\tilde{\nu} = 1000\ cm^{-1}$. Primeramente, nótese que a las temperaturas más bajas U_V es cero, lo cual es reminiscencia del ejemplo de dos niveles presentado anterior-

TABLA 33.1

Temperaturas vibracionales moleculares

Molécula	Θ_V (K)	Molécula	Θ_V (K)
I_2	309	N_2	3392
Br_2	468	CO	3121
Cl_2	807	O_2	2274
F_2	1329	H_2	6338

mente en este capítulo. A bajas temperaturas, $kT << hc\tilde{\nu}$ de forma que no hay suficiente energía térmica para poblar el primer estado vibracional excitado apreciablemente. Sin embargo, a temperaturas ≥1000 K la energía media crece linealmente con la temperatura, comportamiento idéntico al observado para la energía traslacional y rotacional. Esta observación sugiere que también existe una expresión de U_V para alta temperatura.

Para deducir la expresión límite de la energía vibracional a alta temperatura, se escribe el término exponencial de q_V usando la siguiente expresión en serie:

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \cdots$$

Como $x = \beta hc\tilde{\nu} = hc\tilde{\nu} / kT$, cuando $kT >> hc\tilde{\nu}$, la serie es aproximadamente igual a 1 + x dando lugar a

$$U_V = \frac{Nhc\tilde{\nu}}{e^{\beta hc\tilde{\nu}} - 1} = \frac{Nhc\tilde{\nu}}{(1 + \beta hc\tilde{\nu}) - 1}$$

$$= \frac{N}{\beta}$$

$$U_V = NkT = nRT \tag{33.28}$$

Cuando la temperatura es suficientemente alta, de forma que es aplicable el límite de alta temperatura, la contribución vibracional a la energía interna es nRT, idéntica a la predicción del teorema de equipartición. Nótese que esta es la contribución de un único grado de libertad vibracional, y que la contribución total será la suma de todos los grados de libertad vibracional. Además, la aplicabilidad de la aproximación a alta temperatura depende de los detalles del espectro de energía vibracional, de forma que mientras la aproximación de alta temperatura se puede aplicar a algunas vibraciones de baja energía, puede no ser aplicable a vibraciones de energía elevada.

La aplicabiliad del límite de alta temperatura se puede determinar usando la temperatura vibracional definida previamente:

$$\Theta_V = \frac{hc\tilde{\nu}}{k} \tag{33.29}$$

Se estableció que el límite de alta temperatura es aplicable cuando $T \geq 10\ \Theta_V$. En la Tabla 33.1 se dan algunos ejemplos de Θ_V para moléculas diatómicas. De la inspección de la tabla se deduce que se deben alcanzar temperaturas relativamente elevadas antes de que sea aplicable el límite de alta temperatura en la mayoría de los grados de libertad vibracional.

33.2.4 Electrónica

Como los espaciados de los niveles de energía electrónica, en general, son muy grandes comparados con kT, la función de partición es igual a la degeneración del estado fundamental. Ya que la degeneración es una constante, la derivada de esta cantidad con respecto a β debe ser cero y

$$U_E = 0 \tag{33.30}$$

Hay excepciones a este resultado. En particular, en sistemas en los que los niveles de energía electrónica son comparables a kT, es necesario evaluar la función de partición completa.

PROBLEMA EJEMPLO 33.3

El estado fundamental del O_2 es $^3\Sigma_g^-$. Cuando el O_2 está electrónicamente excitado, se observa la emisión desde el estado excitado ($^1\Delta_g$) al estado fundamental a 1263 nm. Calcule q_E y determine la contribución electrónica a U para un mol de O_2 a 500 K.

Solución

El primer paso para resolver este problema es la construcción de la función de partición electrónica. El estado fundamental está tres veces degenerado, y el estado excitado es no degenerado. La energía del estado excitado relativa al estado fundamental se determina usando la longitud de onda de emisión:

$$\varepsilon = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626\times10^{-34}\,\mathrm{J\,s})(3.00\times10^{8}\,\mathrm{m\,s^{-1}})}{1.263\times10^{-6}\,\mathrm{m}} = 1.57\times10^{-19}\,\mathrm{J}$$

Por tanto, la función de partición electrónica es

$$q_E = g_0 + g_1 e^{-\beta\varepsilon} = 3 + e^{-\beta(1.57\times10^{-19}\,\mathrm{J})}$$

Con la función de partición electrónica se determina fácilmente, U_E:

$$U_E = \frac{-nN_A}{q_E}\left(\frac{\partial q_E}{\partial \beta}\right)_V = \frac{(1\,\mathrm{mol})N_A(1.57\times10^{-19}\,\mathrm{J})e^{-\beta(1.57\times10^{-19}\,\mathrm{J})}}{3+e^{-\beta(1.57\times10^{-19}\,\mathrm{J})}}$$

$$= \frac{94.5kJ\exp\left[-\dfrac{1.57\times10^{-19}\,\mathrm{J}}{(1.38\times10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}})(500\ \mathrm{K})}\right]}{3+\exp\left[-\dfrac{1.57\times10^{-19}\,\mathrm{J}}{(1.38\times10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}})(500\ \mathrm{K})}\right]}$$

$$= 4.1\times10^{-6}\,\mathrm{kJ}$$

Nótese que U_E es muy pequeño, reflejando el hecho de que incluso a 500 K el estado excitado $^1\Delta_g$ del O_2 no se puebla fácilmente. Por tanto, es despreciable la contribución a la energía interna de los grados de libertad electrónicos del O_2 a 500 K.

33.2.5 Resumen

Al comienzo de esta sección, establecimos que la energía media total era simplemente la suma de las energías medias de cada grado de libertad energético. Aplicando esta lógica a un sistema diatómico, la energía total viene dada por

$$\begin{aligned} U_{Total} &= U_T + U_R + U_V + U_E \\ &= \frac{3}{2}NkT + NkT + \frac{Nhc\tilde{\nu}}{e^{\beta hc\tilde{\nu}}-1} + 0 \\ &= \frac{5}{2}NkT + \frac{Nhc\tilde{\nu}}{e^{\beta hc\tilde{\nu}}-1} \end{aligned} \tag{33.31}$$

Para llegar a la Ecuación (33.31), se ha supuesto que los grados de libertad rotacional están en el límite de alta temperatura y que la degeneración del nivel electrónico fundamental es la única contribución a la función de partición electrónica. Pese a que la energía interna depende de los detalles moleculares (B, $\tilde{\nu}$ y así sucesivamente), es importante verificar que la energía total se puede descomponer en contribuciones de cada grado de libertad molecular.

33.3 Capacidad calorífica

Como se discute en el Capítulo 2, la definición termodinámica de la capacidad calorífica a volumen constante (C_V) es

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = -k\beta^2\left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_V \tag{33.32}$$

Como la energía interna se puede descomponer en contribuciones de cada grado de libertad energético, la capacidad calorífica se puede descomponer de forma similar. En la sección previa, se determinó la contribución a la energía interna media de cada grado de libertad energético. De forma correspondiente, la capacidad calorífica viene dada por la derivada de la energía interna con respecto a la temperatura para un grado de libertad energético dado. En lo que resta de esta sección, usamos esta aproximación para determinar las contribuciones traslacional, vibracional, rotacional y electrónica a la capacidad calorífica a volumen constante.

PROBLEMA EJEMPLO 33.4

Determine la capacidad calorífica de un conjunto que consta de unidades que tienen sólo dos niveles de energía separados por una cantidad arbitraria de energía $h\nu$.

Solución

Este es el mismo sistema discutido en el Problema Ejemplo 33.1 donde se determinó que la función de partición era $q = 1 + e^{-\beta h\nu}$. La correspondiente energía media, calculada usando esta función de partición, es $U = Nh\nu / e^{\beta h\nu} + 1$. Dada la forma de la energía media, la capacidad calorífica se determina más fácilmente tomando la derivada con respecto a β como sigue:

$$C_v = -k\beta^2\left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_V = -Nk\beta^2\left(\frac{\partial}{\partial \beta} h\nu(e^{\beta h\nu}+1)^{-1}\right)_V$$
$$= \frac{Nk\beta^2 (h\nu)^2 e^{\beta h\nu}}{(e^{\beta h\nu}+1)^2}$$

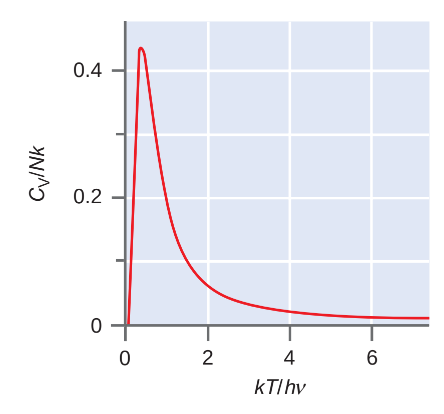


FIGURA 33.5
La capacidad calorífica a volumen constante de un sistema de dos niveles en función de la temperatura. Nótese que la capacidad calorífica se ha dividido por el producto de la constante de Boltzmann y el número de partículas.

La forma funcional de la capacidad calorífica es más bien compleja y se representa gráficamente en la Figura 33.5. Como se vio previamente, se observa el comportamiento límite a ambas temperaturas, baja y alta. A baja temperatura, C_V es cero, entonces aumenta hasta el máximo valor, después del cual el incremento adicional de la temperatura produce un decrecimiento de la capacidad calorífica. Este comportamiento es una reminiscencia de la evolución de la energía en función de la temperatura (Figura 33.2) y se deber al mismo origen, la evolución de las poblaciones del estado en función de la temperatura. La capacidad calorífica es una medida de la capacidad del sistema para absorber energía del medio. A las temperaturas más bajas, hay insuficiente energía para acceder al estado excitado, de forma que el sistema de dos niveles es incapaz de absorber energía. Como la energía térmica disponible aumenta, el estado excitado llega a ser accesible y la capacidad calorífica se incrementa. Finalmente, a temperaturas más elevadas, la población de los estados fundamental y excitado alcanzan sus valores límite 0.5. Aquí, el sistema es, de nuevo, incapaz de absorber la energía, y la capacidad calorífica tiende a cero.

33.3.1 Capacidad calorífica translacional

El espaciado de los niveles de energía translacional es extremadamente pequeño, de forma que mientras las moléculas permanecen en fase gas, es válida la aproximación de alta temperatura. La contribución del movimiento traslacional a la energía molecular media de un gas ideal es

$$U_T = \frac{3}{2}NkT \tag{33.33}$$

Por tanto, la contribución translacional a C_V se determina fácilmente tomando la derivada de la expresión precedente con respecto a la temperatura:

$$(C_V)_T = \left(\frac{dU_T}{dT}\right)_V = \frac{3}{2}Nk \tag{33.34}$$

Este resultado demuestra que la contribución de las traslaciones a la capacidad calorífica a volumen constante, no depende de la temperatura. El valor constante de la contribución traslacional a C_V cae a muy bajas temperaturas y es consecuencia del denso conjunto de estados traslacionales poco espaciados.

33.3.2 Capacidad calorífica rotacional

Suponiendo que el espaciado de energía rotacional es pequeño comparado con kT, se puede usar la expresión de alta temperatura de la contribución rotacional a la energía media para determinar la contribución rotacional a C_V. La energía interna depende de la geometría molecular:

$$U_R = NkT \quad \text{(lineal)} \tag{33.35}$$

$$U_R = \frac{3}{2}NkT \quad \text{(no lineal)} \tag{33.36}$$

Usando estas dos ecuaciones, la contribución rotacional a C_V es

$$(C_V)_R = Nk \quad \text{(lineal)} \tag{33.37}$$

$$(C_V)_R = \frac{3}{2}Nk \quad \text{(no lineal)} \tag{33.38}$$

Nótese que estas expresiones son correctas en el límite de alta temperatura. ¿Qué ocurrirá a baja temperatura? A temperaturas más bajas, hay insuficiente energía térmica para proporcionar población a los niveles de energía rotacional excitados. Por tanto, la capacidad calorífica tiende a cero. Conforme aumenta la temperatura, la capacidad calorífica crece hasta alcanzar el límite a alta temperatura. A estas temperaturas intermedias, la capacidad calorífica debe determinarse evaluando q_R en forma de suma.

33.3.3 Capacidad calorífica vibracional

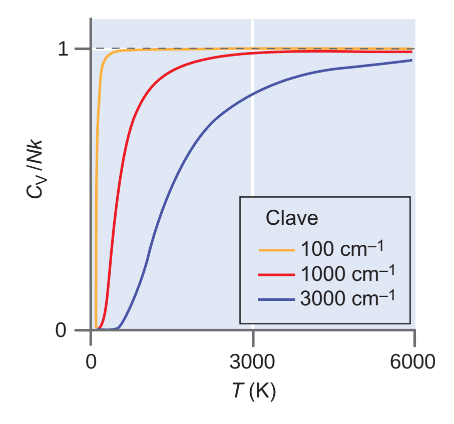
En contraste con las traslaciones y rotaciones, el límite de alta temperatura generalmente no es aplicable a los grados de libertad vibracional. Por tanto, debe evaluarse la forma funcional exacta de la energía, para determinar la contribución vibracional a C_V. La deducción a menudo es enmarañada, pero aun así es directa. Primero, recordemos que la contribución vibracional a U es [Ecuación (33.27)]

$$U_V = \frac{Nhc\tilde{\nu}}{e^{\beta hc\tilde{\nu}} - 1} \tag{33.39}$$

Dada esta ecuación, la contribución vibracional a la capacidad calorífica a volumen constante es

$$\begin{aligned}
(C_V)_{Vib} &= \left(\frac{dU_V}{dT}\right)_V = -k\beta^2\left(\frac{dU_V}{d\beta}\right)_V \\
&= -Nk\beta^2 hc\tilde{\nu}\left(\frac{d}{d\beta}(e^{\beta hc\tilde{\nu}} - 1)^{-1}\right)_V \\
&= -Nk\beta^2 hc\tilde{\nu}(-hc\tilde{\nu}e^{\beta hc\tilde{\nu}}(e^{\beta hc\tilde{\nu}} - 1)^{-2})_V
\end{aligned}$$

$$(C_V)_{Vib} = Nk\beta^2(hc\tilde{\nu})^2\frac{e^{\beta hc\tilde{\nu}}}{(e^{\beta hc\tilde{\nu}} - 1)^2} \tag{33.40}$$



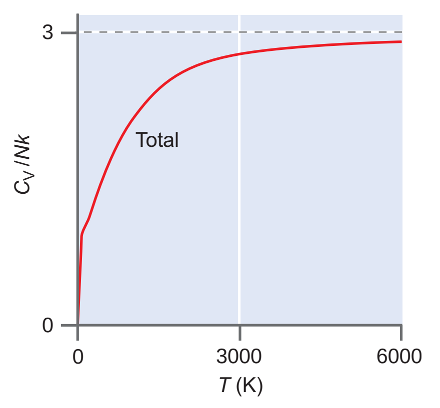


FIGURA 33.6
Evolución de la contribución vibracional a C_V en función de la temperatura. Los cálculos corresponden a una molécula con tres grados de libertad vibracional, como se indica en la parte superior. Se muestran las contribuciones de cada modo vibracional (arriba) y la contribución vibracional total (abajo).



33.1 Simulación de la capacidad calorífica vibracional

La capacidad calorífica se puede expresar en términos de la temperatura vibracional Θ_V,

$$(C_V)_{Vib} = Nk\left(\frac{\Theta_V}{T}\right)^2 \frac{e^{\Theta_V/T}}{(e^{\Theta_V/T}-1)^2} \tag{33.41}$$

Como se mencionó en el Capítulo 32, una molécula poliatómica tiene $3N-6$ o $3N-5$ grados de libertad vibracional, respectivamente. Cada grado de libertad vibracional contribuye a la capacidad calorífica a volumen constante vibracional global, de forma que

$$(C_V)_{Vib,Total} = \sum_{m=1}^{3N-6 \text{ o } 3N-5} (C_V)_{Vib,m} \tag{33.42}$$

¿Cómo cambia la capacidad calorífica vibracional en función de T? La contribución de un grado de libertad vibracional dado depende del espaciado entre los niveles vibracionales con relación a kT. Por tanto, a las temperaturas más bajas esperamos que la contribución vibracional a C_V sea nula. Conforme aumenta la temperatura, los modos vibracionales de energía más baja tienen espaciados comparables a kT, de forma que estos modos contribuirán a la capacidad calorífica. Finalmente, los modos vibracionales de energía más alta contribuyen solo a alta temperatura. En resumen, esperamos que la contribución vibracional a C_V muestre una significativa dependencia de la temperatura.

La Figura 33.6 presenta la contribución vibracional a C_V en función de la temperatura, para una molécula triatómica no lineal que tiene tres modos vibracionales no degenerados con $\tilde{\nu}$ igual a 100, 1000 y 3000 cm^{-1}. Como era de esperar, el modo de frecuencia más baja contribuye a la capacidad calorífica a temperaturas bajas, alcanzando un valor constante de Nk para temperaturas que superan largamente a Θ_V para una vibración dada. Conforme la temperatura crece, modos vibracionales de energía sucesivamente más altos comienzan a contribuir a la capacidad calorífica y alcanzan el mismo valor límite de k a temperaturas más elevadas. Finalmente, la capacidad calorífica vibracional total, que es simplemente la suma de las contribuciones de los modos individuales, se aproxima al valor límite de $3Nk$.

El comportamiento ilustrado en la Figura 33.6 muestra que para las temperaturas en que $kT >> hc\tilde{\nu}$, la capacidad calorífica se aproxima al valor constante, sugiriendo que, como para las traslaciones y rotaciones, hay un límite de alta temperatura para la contribución vibracional a C_V. Recordemos que la aproximación a alta temperatura para la energía media de un grado de libertad vibracional individual, es

$$U_V = \frac{N}{\beta} = NkT \tag{33.43}$$

La diferenciación de esta expresión con respecto a la temperatura revela que la contribución a C_V es ciertamente igual a Nk para cada modo vibracional en el límite de alta temperatura, como se ilustra en la Figura 33.6 y como era de esperar a partir del teorema de equipartición.

33.3.4 Capacidad calorífica electrónica

Debido a que la función de partición para el grado de libertad energético es generalmente igual a la degeneración del estado fundamental, la energía media resultante es cero. Por tanto, no hay contribución de estos grados de libertad a la capacidad calorífica a volumen constante. Sin embargo, para sistemas con estados electrónicos excitados que son comparables a kT, la contribución de los grados de libertad electrónica a C_V puede ser finita y debe determinarse usando la forma de suma de la función de partición.

33.3.5 Resumen

Similarmente a la energía, la capacidad calorífica a volumen constante global, es simplemente la suma de las contribuciones a la capacidad calorífica de cada grado de libertad individual. Por ejemplo, para una molécula diatómica con grados de libertad traslacional y rotacional bien descrita por la aproximación de alta temperatura tenemos

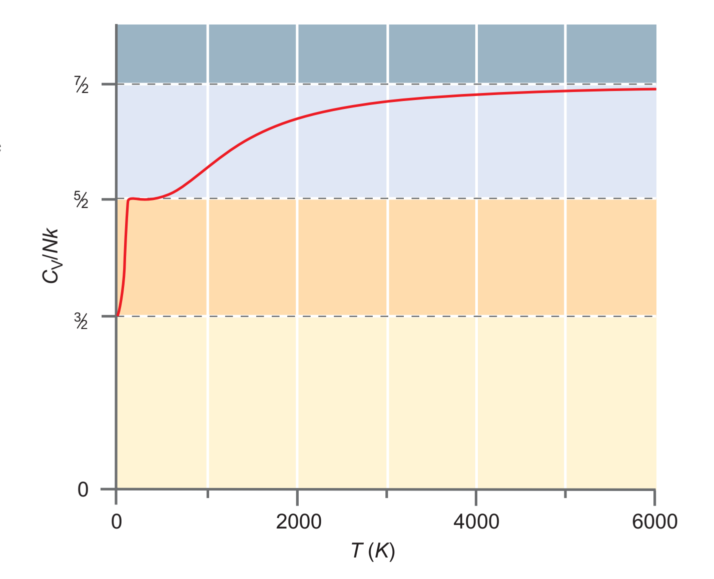


FIGURA 33.7
La capacidad calorífica a volumen constante para HCl gaseoso en función de la temperatura. Se muestran las contribuciones a la capacidad calorífica de los grados de libertad translacional (amarillo), rotacional (naranja) y vibracional (azul claro).

$$
\begin{aligned}
(C_V)_{Total} &= (C_V)_T + (C_V)_R + (C_V)_{Vib} \\
&= \frac{3}{2}Nk + Nk + Nk\beta^2(hc\tilde{\nu})^2 \frac{e^{\beta hc\tilde{\nu}}}{(e^{\beta hc\tilde{\nu}}-1)^2} \\
&= \frac{5}{2}Nk + Nk\beta^2(hc\tilde{\nu})^2 \frac{e^{\beta hc\tilde{\nu}}}{(e^{\beta hc\tilde{\nu}}-1)^2}
\end{aligned}
\tag{33.44}
$$

En la Figura 33.7 se presenta la predicción teórica de la capacidad calorífica para HCl gaseoso en función de la temperatura. La figura ilustra que a temperaturas bajas la capacidad calorífica es $3/2Nk$, debido a la contribución del movimiento traslacional. Conforme la temperatura aumenta, la contribución rotacional a la capacidad calorífica aumenta, alcanzando el límite de alta temperatura a ~150 K, que es aproximadamente 10 veces mayor que la temperatura rotacional de 15.2 K. La dependencia con la temperatura de la contribución rotacional se determinó por evaluación numérica, un procedimiento tedioso que se debe llevar a cabo cuando no es aplicable el límite de alta temperatura. Finalmente, la contribución vibracional a la capacidad calorífica se hace significativa a temperaturas altas, consistente con la temperatura vibracional elevada de esta molécula (~4000 K). La curva que se describe en la figura es teórica y no tiene en cuenta la disociación molecular o las transiciones de fase.

33.3.6 El sólido de Einstein

El modelo de **sólido de Einstein** se desarrolló para describir las propiedades termodinámicas de los sistemas atómicos cristalinos. En este modelo, se interpreta que cada átomo ocupa un lugar en la red donde el potencial se describe mediante un oscilador armónico tridimensional. Se supone que todos los osciladores armónicos son separables, de forma que el movimiento del átomo en una dimensión no afecta al movimiento vibracional (es decir, la energía) en dimensiones ortogonales. Finalmente, los osciladores armónicos se suponen que son isoenergéticos, de forma que están caracterizados por la misma frecuencia. Para un cristal conteniendo N átomos, hay $3N$ grados de libertad vibracional, y la capacidad calorífica total, es simplemente la suma de las contribuciones de cada uno de los grados de libertad vibracional. Por tanto,

$$
(C_V)_{Total} = 3Nk\left(\frac{\Theta_V}{T}\right)^2 \frac{e^{\Theta_V/T}}{(e^{\Theta_V/T}-1)^2} \tag{33.45}
$$

Esta capacidad calorífica total es idéntica a la de una colección de $3N$ osciladores armónicos. El aspecto importante a notar en la Ecuación (33.45) es que predice que C_V del cristal a una temperatura dada depende sólo de la frecuencia vibracional. Esto sugiere que la me-

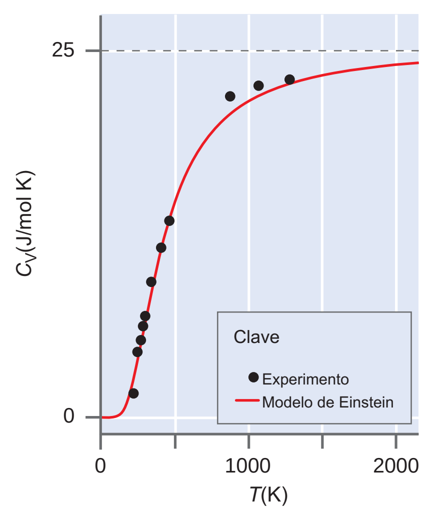


FIGURA 33.8
Comparación entre valores experimentales de C_V para el diamante con la predicción teórica del modelo de sólido de Einstein. El límite clásico 24.91 J/mol K se muestra con una línea de trazos.

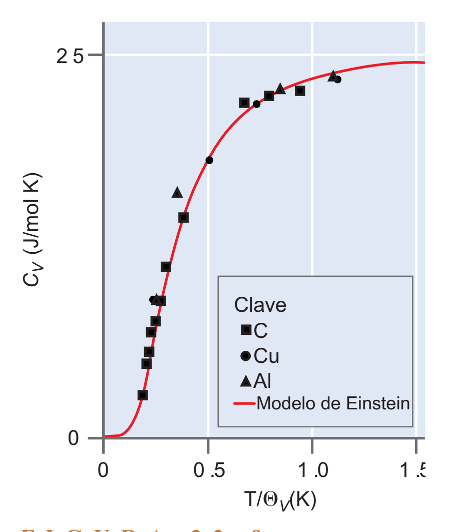


FIGURA 33.9
Representación de C_V frente a T/Θ_V para C, Cu y Al.

dida de la capacidad calorífica a volumen constante de un cristal atómico en función de la temperatura debe permitir la determinación de la temperatura vibracional característica y la correspondiente frecuencia vibracional. Este fue uno de los primeros modelos mecanocuánticos usados para describir un observable termodinámico, y probó ser muy útil. Por ejemplo, en la Figura 33.8 se presenta una comparación entre los resultados del modelo de Einstein y las medidas experimentales para el diamante ($\Theta_V = 1320$ K), y el acuerdo es notablemente bueno. Nótese que el modelo predice que la capacidad calorífica alcanzará el valor límite 24.91 J/mol K, o $3R$, a alta temperatura. Este valor límite se conoce como **ley de Dulong y Petit** y representa la predicción para alta temperatura, o clásica, de la capacidad calorífica de tales sistemas. La elegancia del modelo de Einstein es que proporciona una razón del fallo de los modelos clásicos a bajas temperaturas, donde se observan desviaciones significativas de la ley de Dulong y Petit. Como se ha visto, la naturaleza cuántica de los grados de libertad vibracional llega a ser extremadamente importante cuando $\Theta_V > T$ y el modelo de Einstein proporciona una visión crítica de la naturaleza microscópica de la materia, que la Mecanica Clásica no puede explicar, que se manifiesta en el comportamiento macroscópico

Una segunda predicción del modelo de Einstein es que una representación de C_V frente a T/Θ_V puede describir la variación de la capacidad calorífica de todos los sólidos. La Figura 33.9 presenta una comparación de esta predicción con los valores experimentales de tres cristales atómicos. El acuerdo es asombroso y sugiere que sólo es necesario medir C_V a ¡una única temperatura para determinar la Θ_V característica de un sólido dado! Además, con Θ_V en la mano, la capacidad calorífica a cualquier otra temperatura ¡está definida! En resumen, partiendo de un modelo cuántico de las vibraciones y la matemática de la teoría de la probabilidad, se ha desarrollado una teoría que unifica la capacidad calorífica de los sólidos atómicos. Esto es muy satisfactorio.

El acuerdo entre el modelo de Einstein y el experimento a altas temperaturas es excelente; sin embargo, existen las discrepancias entre esta teoría y los experimentos. Primero, el modelo es aplicable sólo a cristales atómicos, y no reproduce con precisión la dependencia de C_V con la temperatura en sólidos moleculares. Segundo, el modelo de Einstein predice que la capacidad calorífica varía exponencialmente a baja temperatura; sin embargo, experimentalmente la capacidad calorífica muestra una dependencia según T^3. La discrepancia entre el modelo de Einstein y el experimento está ligada al hecho de que las frecuencias normales del cristal no se deben a vibraciones de átomos únicos, sino al movimiento armónico concertado de todos los átomos. Estas vibraciones de red no están caracterizadas por una única frecuencia. Tratamientos más avanzados de los cristales atómicos, tales como el modelo de Debye, son capaces de reproducir cuantitativamente las capacidades caloríficas cristalinas.

33.4 Entropía

La entropía es quizás la propiedad de la materia peor comprendida. Los cursos introductorios de Química, generalmente, describen la entropía como la fuerza directora de una reacción, como un deseo inherente al sistema de incrementar su "azar" o "desorden". Con la Mecánica Estadística, vemos que la tendencia de un sistema aislado a evolucionar hacia el estado de máxima entropía es una consecuencia directa de la estadística. Para ilustrar este punto, recordemos del Capítulo 31 que un sistema se aproxima al equilibrio tendiendo hacia la configuración de energía con el máximo peso. En otras palabras, la configuración de energía que se observará en el equilibrio corresponde a $W_{máx}$. La tendencia de un sistema a maximizar W y la entropía, S, sugiere que existe una relación entre estas cantidades. Boltzmann expresó esta relación en la siguiente ecuación, conocida como **fórmula de Boltzmann**:

$$S = k \ln W \tag{33.46}$$

Esta relación establece que la entropía es directamente proporcional a $\ln(W)$, con la constante de Boltzmann sirviendo de constante de proporcionalidad. La Ecuación (33.46) aclara que un máximo de W corresponde a un máximo de S. Pese a que a primera vista la fórmula de Boltzmann parece ser, más bien, un enunciado ad hoc, esta fór-

mula es, de hecho, equivalente a la definición termodinámica de entropía discutida en el Capítulo 5. Para ilustrar esta equivalencia, consideremos la energía de un conjunto de partículas. Esta energía es igual a la suma de los productos de las energías de los niveles y sus números de ocupación de esos niveles, de forma que

$$E = \sum_n \varepsilon_n a_n \tag{33.47}$$

La diferencial total de E está dada por

$$dE = \sum_n \varepsilon_n da_n + \sum_n a_n d\varepsilon_n \tag{33.48}$$

Como el volumen es constante en el conjunto canónico, las energías de los niveles son también constantes. Por tanto, el segundo término en la expresión precedente es cero y el cambio de energía está relacionado exclusivamente con los cambios de los números de ocupación de los niveles:

$$dE = \sum_n \varepsilon_n da_n \tag{33.49}$$

La restricción del volumen constante también obliga a que no hay un trabajo de tipo P-V; por tanto, por la primera ley de la Termodinámica, el cambio de energía se debe al flujo de calor:

$$dE = dq_{rev} = \sum_n \varepsilon_n da_n \tag{33.50}$$

donde dq_{rev} es el calor reversible intercambiado entre el sistema y el medio. La definición termodinámica de entropía es

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \tag{33.51}$$

La comparación de las dos últimas ecuaciones proporciona la siguiente definición de entropía:

$$dS = \frac{1}{T}\sum_n \varepsilon_n da_n = k\beta \sum_n \varepsilon_n da_n \tag{33.52}$$

Hemos reescrito T^{-1} como $k\beta$ dada nuestra necesidad de β en el paso siguiente de la deducción. La relación que se obtuvo en la deducción de la distribución de Boltzmann presentada en el Capítulo 31fue:

$$\left(\frac{d \ln W}{da_n}\right) + \alpha - \beta\varepsilon_n = 0 \tag{33.53}$$

$$\beta\varepsilon_n = \left(\frac{d \ln W}{da_n}\right) + \alpha$$

donde α y β son constantes (es decir, los multiplicadores de Lagrange de la deducción de la distribuición de Boltzmann). Empleando la Ecuación (33.53), la expresión para la entropía es

$$\begin{aligned} dS &= k\beta \sum_n \varepsilon_n da_n = k\sum_n \left(\frac{d \ln W}{da_n}\right) da_n + k\sum_n \alpha da_n \\ &= k\sum_n \left(\frac{d \ln W}{da_n}\right) da_n + k\alpha \sum_n da_n \\ &= k\sum_n \left(\frac{d \ln W}{da_n}\right) da_n \\ &= k(d \ln W) \end{aligned} \tag{33.54}$$

La Ecuación (33.54) es simplemente una forma alternativa de la fórmula de Boltzmann de la Ecuación (33.46). La definición de entropía dada por la fórmula de Boltzmann proporciona profundidad en la comprensión de la entropía, pero ¿cómo se calcula la entropía de un sistema molecular? La respuesta a esta cuestión requiere un poco más de trabajo. Debido a que la función de partición proporciona una medida de la accesibilidad del estado de energía, se puede

suponer que existe la relación entre la función de partición y la entropía. Esta relación se puede deducir aplicando la fórmula de Boltzmann como sigue:

$$S = k \ln W = k \ln\left(\frac{N!}{\prod_n a_n!}\right) \tag{33.55}$$

que se puede reescribir como sigue:

$$\begin{aligned}
S &= k \ln\left(\frac{N!}{\prod_n a_n!}\right) \\
&= k \ln N! - k \ln \prod_n a_n! \\
&= k \ln N! - k \sum_n \ln a_n \\
&= k(N \ln N - N) - k \sum_n (a_n \ln a_n - a_n) \\
&= k\left(N \ln N - \sum_n a_n \ln a_n\right)
\end{aligned} \tag{33.56}$$

En el último paso se uso la siguiente definición de N:

$$N = \sum_n a_n \tag{33.57}$$

Usando esta definición de nuevo,

$$\begin{aligned}
S &= k\left(N \ln N - \sum_n a_n \ln a_n\right) \\
&= k\left(\sum_n a_n \ln N - \sum_n a_n \ln a_n\right) \\
&= -k \sum_n a_n \ln \frac{a_n}{N} \\
&= -k \sum_n a_n \ln p_n
\end{aligned} \tag{33.58}$$

En la última línea de esta ecuación, p_n es la probabilidad de ocupación del nivel de energía n como se definió previamente. La ley de distribución de Boltzmann se puede usar para reescribir el término de probabilidad de la Ecuación (33.58) como sigue:

$$\ln p_n = \ln\left(\frac{e^{-\beta\varepsilon_n}}{q}\right) = -\beta\varepsilon_n - \ln q \tag{33.59}$$

La expresión para la entropía entonces se convierte en

$$\begin{aligned}
S &= -k \sum_n a_n \ln p_n \\
&= -k\left(\sum_n a_n(-\beta\varepsilon_n - \ln q)\right) \\
&= k\beta \sum_n a_n\varepsilon_n + k \sum_n a_n \ln q \\
&= k\beta E + kN \ln q \\
&= \frac{E}{T} + k \ln q^N
\end{aligned}$$

$$S = \frac{E}{T} + k \ln Q = \frac{U}{T} + k \ln Q \tag{33.60}$$

En esta expresión, U es la energía térmica del sistema y Q es la función de participación canónica. En la Ecuación (33.60), E se reemplaza por U, consistentemente con la discusión previa al examinar la energía interna. La energía interna está relacionada con la función de partición canónica por

$$U = -\left(\frac{d\ln Q}{d\beta}\right)_V = kT^2\left(\frac{d\ln Q}{dT}\right)_V \tag{33.61}$$

Usando esta relación, llegamos a una expresión muy compacta para la entropía:

$$S = \frac{U}{T} + k\ln Q = kT\left(\frac{d\ln Q}{dT}\right)_V + k\ln Q$$

$$S = \left(\frac{d}{dT}(kT\ln Q)\right)_V \tag{33.62}$$

33.4.1 Entropía de un gas monoatómico ideal

¿Cuál es la expresión general de la entropía molar de un gas monoatómico ideal? Un gas monoatómico ideal es una colección de partículas indistinguibles. Suponiendo que la función de partición electrónica es la unidad (es decir, el nivel de energía electrónico fundamental es no degenerado), sólo quedan por evaluar los grados de libertad traslacional, resultando que

$$\begin{aligned}
S = \left(\frac{d}{dT}(kT\ln Q)\right)_V &= \frac{U}{T} + k\ln Q \\
&= \frac{1}{T}\left(\frac{3}{2}NkT\right) + k\ln\frac{q^N_{tras}}{N!} \\
&= \frac{3}{2}Nk + Nk\ln q_{tras} - k(N\ln N - N) \\
&= \frac{5}{2}Nk + Nk\ln q_{tras} - Nk\ln N \\
&= \frac{5}{2}Nk + Nk\ln\frac{V}{\Lambda^3} - Nk\ln N \\
&= \frac{5}{2}Nk + Nk\ln V - Nk\ln\Lambda^3 - Nk\ln N \\
&= \frac{5}{2}Nk + Nk\ln V - Nk\ln\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} - Nk\ln N \\
&= \frac{5}{2}Nk + Nk\ln V + \frac{3}{2}Nk\ln T - Nk\ln\left(\frac{N^{2/3}h^2}{2\pi mk}\right)^{3/2} \\
&= \frac{5}{2}nR + nR\ln V + \frac{3}{2}nR\ln T - nR\ln\left(\frac{n^{2/3}N_A{}^{2/3}h^2}{2\pi mk}\right)^{3}
\end{aligned} \tag{33.63}$$

La línea final de la Ecuación (33.63) es una versión de la **ecuación de Sackur–Tetrode**, que puede reescribirse en la forma más compacta:

$$S = nR\ln\left[\frac{RTe^{5/2}}{\Lambda^3 N_A P}\right] \quad \text{donde} \quad \Lambda^3 = \left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} \tag{33.64}$$

La ecuación de Sackur–Tetrode reproduce muchas de las propiedades termodinámicas clásicas de los gases monoatómicos ideales encontradas previamente. Por ejemplo, consideremos la expansión isotérmica de un gas monoatómico ideal desde un volumen inicial V_1 al

volumen final V_2. La inspección de la forma expandida de la ecuaciónde Sackur–Tetrode [Ecuación (33.63)] demuestra que todos los términos de esta expresión permanecen inalterados excepto el segundo término que implica al volumen, de forma que

$$\Delta S = S_{final} - S_{inicial} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{33.65}$$

Este es el mismo resultado obtenido con la Termodinámica Clásica. ¿Qué ocurriría si el cambio de entropía se iniciara con un calentamiento isocórico ($\Delta V = 0$)? Usando la diferencia de temperatura entre los estados inicial (T_1) y final (T_2), la Ecuación (33.63) se transforma en

$$\Delta S = S_{final} - S_{inicial} = \frac{3}{2} nR \ln \frac{T_2}{T_1} = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} \tag{33.66}$$

Reconociendo que $C_V = 3/2R$ para un gas monoatómico ideal, llegamos a un resultado ya obtenido en la Termodinámica.

¿Proporciona la ecuación de Sackur–Tetrode alguna información no disponible en la Termodinámica? Claramente, nótese el primer y cuarto términos de la Ecuación (33.63). Estos términos simplemente son constantes, con el último variando con las masas atómicas. La Termodinámica Clásica es totalmente incapaz de explicar el origen de estos términos, y sólo se podría determinar su presencia a través de estudios empíricos. Sin embargo, su contribución a la entropía aparece de forma natural (y elegante) cuando usamos la perspectiva estadística.

PROBLEMA EJEMPLO 33.5

Determine la entropía molar estándar de Ne y Kr en condiciones termodinámicas estándar.

Solución

Comenzando con la expresión de la entropía deducida en el texto:

$$\begin{aligned} S &= \frac{5}{2}R + R\ln\left(\frac{V}{\Lambda^3}\right) - R\ln N_A \\ &= \frac{5}{2}R + R\ln\left(\frac{V}{\Lambda^3}\right) - 54.75R \\ &= R\ln\left(\frac{V}{\Lambda^3}\right) - 52.25R \end{aligned}$$

El estado estándar convencional se define como $T = 298$ K y $V_m = 24.4$ l (0.0244 m^3). La longitud de onda térmica del Ne es

$$\Lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{1/2} = \left(\frac{(6.626\times10^{-34}\,\text{J s})^2}{2\pi\left(\frac{0.02018\ \text{kg mol}^{-1}}{N_A}\right)(1.38\times10^{-23}\,\text{J K}^{-1})(298\ \text{K})}\right)^{1/2}$$

$$= 2.25\times10^{-11}\ \text{m}$$

Usando este valor para la longitud de onda térmica, la entropía es

$$\begin{aligned} S &= R\ln\left(\frac{0.0244\ \text{m}^3}{(2.25\times10^{-11}\ \text{m})^3}\right) - 52.25R \\ &= 69.83R - 52.25R = 17.59R = 146\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

El valor experimental es 146.48J/mol K. En lugar de determinar la entropía del Kr directamente, es más fácil determinar la diferencia de entropía relativa al Ne:

$$\Delta S = S_{Kr} - S_{Ne} = S = R\ln\left(\frac{V}{\Lambda_{Kr}{}^3}\right) - R\ln\left(\frac{V}{\Lambda_{Ne}{}^3}\right)$$

$$= R\ln\left(\frac{\Lambda_{Ne}}{\Lambda_{Kr}}\right)^3$$

$$= 3R\ln\left(\frac{\Lambda_{Ne}}{\Lambda_{Kr}}\right)$$

$$= 3R\ln\left(\frac{m_{Kr}}{m_{Ne}}\right)^{1/2}$$

$$= \frac{3}{2}R\ln\left(\frac{m_{Kr}}{m_{Ne}}\right) = \frac{3}{2}R\ln(4.15)$$

$$= 17.7 \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

Usando esta diferencia, la entropía molar estándar del Kr es

$$S_{Kr} = \Delta S + S_{Ne} = 164 \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

El valor experimental es 163.89 J/mol K, está en excelente acuerdo con el valor calculado.

Cuando se calcula la entropía de un gas ideal que consta de moléculas diatómicas o poliatómicas, es mejor comenzar con la expresión general de la entropía [Ecuación (33.62)] y expresar la función de partición canónica en términos del producto de las funciones de partición molecular de cada grado de libertad energético. En el cálculo de la entropía se debe incluir en la entropía traslacional el término deducido anteriormente para un gas monoatómico ideal y también las contribuciones de la energía rotacional, vibracional y electrónica.

33.5 Entropía residual

Como ilustramos en el Problema Ejemplo 33.5, cuando se compara la entropía calculada usando la Mecánica Estadística, con el experimento, se observa un buen acuerdo para una gran variedad de sistemas atómicos y moleculares. Sin embargo, en muchos sistemas moleculares, este acuerdo no es tan bueno. Un ejemplo bien conocido es el monóxido de carbono en el que la entropía calculada a la temperatura y presión estándares termodinámicas es 197.9 J mol^{-1} K^{-1} y el valor experimental sólo es 193.3 J mol^{-1} K^{-1}. En este y en otros sistemas, la entropía calculada es siempre mayor que la observada experimentalmente.

La razón de la discrepancia sistemática entre las entropías calculadas y experimentales en tales sistemas es la entropía residual, o entropía asociada con la orientación molecular en el cristal molecular a baja temperatura. Usando CO como ejemplo, el débil momento eléctrico dipolar de la molécula hace a que las interacciones dipolo-dipolo no jueguen un papel dominante en la determinación de la orientación de una molécula de CO en relación a las moléculas vecinas en un cristal. Por tanto, cada CO puede adoptar una de dos orientaciones, como se ilustra en la Figura 33.10. El sólido correspondiente a las posibles orientaciones del CO tendrá un grado de azar inherente. Debido a que cada molécula de CO puede asumir una de las dos orientaciones posibles, la entropía asociada a este desorden orientacional es

$$S = k\ln W = k\ln 2^N = Nk\ln 2 = nR\ln 2 \tag{33.67}$$

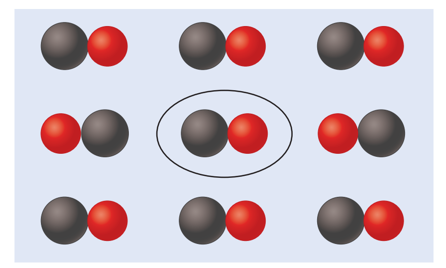
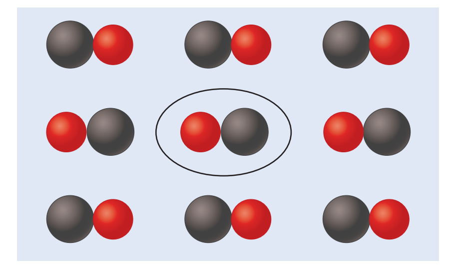



FIGURA 33.10
Origen de la entropía residual en CO. Cada molécula de CO del sólido puede tener una de las dos posibles orientaciones, como se ilustra en el CO central. Cada CO tiene dos orientaciones posibles, de forma que el número total de disposiciones posibles e 2^N donde N es el número de moléculas de CO.

En la Ecuación (33.67), W es el número total de disposiciones posibles del CO, y es igual a 2^N donde N es el número de moléculas de CO. Para un sistema que consta de 1 mol de CO, se predice que la entropía residual es R ln 2 o 5.76 J mol^{-1} K^{-1}, aproximadamente igual a la diferencia entre los valores de entropía experimental y calculado.

Finalmente, nótese que el concepto de entropía residual aporta luz sobre el origen de la tercera ley de la Termodinámica. Como se discutió en el Capítulo 5, la tercera ley establece que la entropía de una sustancia cristalina pura es cero a 0 K. Por "puro y cristalino," la tercera ley significa que el sistema debe ser puro con respecto a ambas, composición (es decir, un único componente) y orientación en el sólido a 0 K. Para un sistema puro tal, $W = 1$ y de forma correspondiente $S = 0$ por la Ecuación (33.67). Por tanto, la definición de la entropía cero proporcionada por la tercera ley es una consecuencia derivada de la naturaleza estadística de la materia.

PROBLEMA EJEMPLO 33.6

Los radios de van der Waals de H y F son similares, de forma que los efectos estéricos de las moléculas ordenadas en el cristal son mínimos. ¿Es de esperar que las entropías molares residuales de los cristales de 1,2-difluorobenceno y 1,4-difluorobenceno sean la misma?

Solución

Las estructuras de 1,2-difluorobenceno y 1,4-difluorobenceno se muestran aquí:

1,2-Difluorobenceno 1,4-Difluorobenceno

En el 1,2-difluorobenceno cristalino, hay seis disposiciones posibles que se pueden visualizar por rotación de la molécula en torno al eje de simetría C_6 de la molécula. Por tanto, $W = 6^N$ y

$$S = k \ln W = k \ln 6^{N_A} = N_A k \ln 6 = R \ln 6$$

Similarmente, para el 1,4-difluorobenceno, hay tres disposiciones posibles, de forma que $W = 3^N$ y $S = R$ ln 3. Es de esperar que las entropías molares residuales difieran de las de los cristales moleculares que implican a estas especies.

33.6 Otras funciones termodinámicas

La discusión hasta aquí ilustra la convergencia de las perspectivas estadística y termodinámica y es impresionante la utilidad de la perspectiva estadística para ilustrar las contribuciones destacables a las propiedades macroscópicas de la materia. La relación entre

la función de partición canónica y otras cantidades termodinámicas se pueden deducir usando las siguientes relaciones termodinámicas familiares para la entalpía, H, energía de Helmholtz, A, y energía de Gibbs, G:

$$H = U + PV \tag{33.68}$$

$$A = U - TS \tag{33.69}$$

$$G = H - TS \tag{33.70}$$

Usando estas expresiones, se pueden deducir las relaciones entre la función de partición canónica y las cantidades termodinámicas previas.

33.6.1 Energía de Helmholtz

Comenzando con la definición termodinámica de A de la Ecuación (33.69), la relación de esta cantidad con la función de partición canónica es

$$\begin{aligned} A &= U - TS \\ &= U - T\left(\frac{U}{T} + k \ln Q\right) \\ A &= -kT \ln Q \end{aligned} \tag{33.71}$$

La **energía de Helmholtz** proporciona una interesante vía para obtener una relación bien conocida: la ley del gas ideal. A partir de la Termodinámica, la presión se relaciona con la energía de Helmholtz por

$$P = \left(\frac{-\partial A}{\partial V}\right)_T \tag{33.72}$$

Sustituyendo la definición de A proporcionada por la Ecuación (33.71) en la ecuación precedente,

$$\begin{aligned} P &= \left(\frac{-\partial}{\partial V}(-kT \ln Q)\right)_T \\ &= kT\left(\frac{\partial}{\partial V} \ln Q\right)_T \end{aligned} \tag{33.73}$$

La función de partición canónica para un gas ideal es

$$Q = \frac{q^N}{N!}$$

Sustituyendo esta expresión por la función de partición canónica en la ecuación precedente,

$$\begin{aligned} P &= kT\left(\frac{\partial}{\partial V} \ln \frac{q^N}{N!}\right)_T \\ &= kT\left(\frac{\partial}{\partial V} \ln q^N - \frac{\partial}{\partial V} \ln N!\right)_T \\ &= kT\left(\frac{\partial}{\partial V} \ln q^N\right)_T \\ &= NkT\left(\frac{\partial}{\partial V} \ln q\right)_T \end{aligned} \tag{33.74}$$

Para un gas monoatómico,

$$q = \frac{V}{\Lambda^3} \tag{33.75}$$

de forma que

$$P = NkT\left(\frac{\partial}{\partial V}\ln\frac{V}{\Lambda^3}\right)_T$$
$$= NkT\left(\frac{\partial}{\partial V}\ln V - \frac{\partial}{\partial V}\ln\Lambda^3\right)_T$$
$$= NkT\left(\frac{\partial}{\partial V}\ln V\right)_T$$
$$= \frac{NkT}{V} = \frac{nRT}{V} \tag{33.76}$$

Este resultado es novedoso. Esta relación se obtuvo primero a partir de medidas empíricas, expresadas mediante las leyes de Boyle, Charles, Avogadro y Gay-Lussac. Sin embargo, al deducir esta relación no hemos empleado esas leyes empíricas. En lugar de ello, partiendo de un modelo mecanocuántico para el movimiento traslacional, hemos deducido la ley del gas ideal desde una perspectiva puramente teórica. De nuevo la Mecánica Estadística ha proporcionado la comprensión de una propiedad macroscópica. Este ejemplo ilustra una de las mayores contribuciones de la Mecánica Estadística a la Química Física: la capacidad de predecir relaciones que se han deducido hace mucho de observaciones empíricas, y subsiguientemente se han establecido como leyes termodinámicas. Como punto final, una objeción que se puede formular es que la deducción precedente se ha llevado a cabo para un gas monoatómico. Sin embargo, se anima al lector escéptico a demostrar que este resultado se mantiene también en sistemas poliatómicos, una tarea que se propone como problema al final de este capítulo.

33.6.2 Entalpía

Usando la definición termodinámica de entropía de la Ecuación (33.68), esta cantidad se puede expresar en términos de la función de partición canónica, como sigue:

$$H = U + PV$$
$$= \left(\frac{-\partial}{\partial\beta}\ln Q\right)_V + V\left(\frac{-\partial A}{\partial V}\right)_T$$
$$= \left(\frac{-\partial}{\partial\beta}\ln Q\right)_V + V\left(\frac{-\partial}{dV}(-kT\ln Q)\right)_T$$
$$= kT^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\ln Q\right)_V + VkT\left(\frac{\partial}{\partial V}\ln Q\right)_T$$
$$H = T\left[kT\left(\frac{\partial}{\partial T}\ln Q\right)_V + Vk\left(\frac{\partial}{\partial V}\ln Q\right)_T\right] \tag{33.77}$$

Pese a que la Ecuación (33.77) es correcta, claramente requiere un poco de trabajo para su implementación. No obstante, la perspectiva estadística ha mostrado que se puede relacionar la entalpía con los detalles moleculares microscópicos, a través de la función de partición. Cuando se calcula la entalpía, a menudo es fácil usar una combinación de las perspectivas termodinámica y estadística, como demuestra el siguiente ejemplo.

PROBLEMA EJEMPLO 33.7

¿Cuál es la entalpía de 1 mol de un gas ideal monoatómico?

Solución

Una aproximación a este problema es comenzar con la expresión de la función de partición canónica en términos de la función de partición molecular para un

gas monoatómico ideal y evaluar el resultado. Sin embargo, una aproximación más eficiente es comenzar con la definición termodinámica de la entalpía:

$$H = U + PV$$

Recordemos que la contribución traslacional a U es $3/2RT$, y este es el único grado de libertad operativo en un gas monoatómico. Además, podemos aplicar la ley del gas ideal (ya que tenemos que demostrar su validez desde una perspectiva estadística) de forma que la entalpía simplemente es

$$\begin{aligned} H &= U + PV \\ &= \frac{3}{2}RT + RT \\ &= \frac{5}{2}RT \end{aligned}$$

Se anima al lector interesado a obtener este resultado a través de una evaluación completa de la expresión estadística de la entalpía.

33.6.3 Energía de Gibbs

Quizás la función de estado más importante que emerge de la Termodinámica es la **energía de Gibbs**. Usando esta cantidad, se puede determinar si una reacción química ocurrirá espontáneamente. La expresión estadística de la energía libre de Gibbs se deduce también partiendo de la definición termodinámica de esta cantidad [Ecuación (33.70)]:

$$\begin{aligned} G &= A + PV \\ &= -kT \ln Q + VkT \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln Q \right)_T \end{aligned}$$

$$G = -kT \left[\ln Q - V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \right] \tag{33.78}$$

Se han empleando expresiones deducidas previamente para la energía de Helmholtz y la presión para llegar al resultado de la Ecuación (33.78). Se puede deducir un resultado más intuitivo aplicando la relación precedente a un gas ideal en el que $PV = nRT = NkT$. Con esta relación :

$$\begin{aligned} G &= A + PV \\ &= -kT \ln Q + NkT \\ &= -kT \ln \left(\frac{q^N}{N!} \right) + NkT \\ &= -kT \ln q^N + kT \ln N! + NkT \\ &= -NkT \ln q + kT(N \ln N - N) + NkT \\ &= -NkT \ln q + NkT \ln N \end{aligned}$$

$$G = -NkT \ln \left(\frac{q}{N} \right) = -nRT \ln \left(\frac{q}{N} \right) \tag{33.79}$$

Esta relación es extremadamente importante porque permite penetrar en el origen de la energía de Gibbs. A temperatura constante, el prefactor nRT de la expresión de G es equivalente para todas las especies; por tanto, las diferencias entre las energías de Gibbs se tienen que deber a la función de partición. Como la energía de Gibbs es proporcional a $-\ln(q)$, un aumento del valor de la función de partición producirá una energía de Gibbs más baja. La función de partición

cuantifica el número de estados que son accesibles a una temperatura dada; por tanto, la perspectiva estadística obliga a que las especies con un número comparativamente alto de estados de energía accesibles tengan una baja energía de Gibbs. Esta relación tendrá profundas consecuencias cuando discutamos en la sección siguiente el equilibrio químico.

PROBLEMA EJEMPLO 33.8

Calcule la energía de Gibbs para 1 mol de Ar a 298.15 K y presión estándar (10^5 Pa) suponiendo que el gas muestra comportamiento ideal.

Solución

El argón es un gas monoatómico; por tanto, $q = q_{tras}$. Usando la Ecuación (33.83),

$$G^\circ = -nRT \ln\left(\frac{q}{N}\right) = -nRT \ln\left(\frac{V}{N\Lambda^3}\right)$$
$$= -nRT \ln\left(\frac{kT}{P\Lambda^3}\right)$$

El superíndice de G indica las condiciones termodinámicas estándar de 298.15 K y 1 bar. En el último paso, se ha usado la ley del gas ideal para expresar V en función de P, y se han usado las relaciones $N = nN_A$ y $R = N_A k$. Las unidades de presión deben ser Pa = J m^{-3}. Resolviendo para el término de longitud de onda térmica, Λ^3, obtenemos

$$\Lambda^3 = \left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} = \left(\frac{(6.626\times10^{-34}\ \text{J s})^2}{2\pi\left(\frac{0.040\ \text{kg mol}^{-1}}{6.022\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}}\right)(1.38\times10^{-23}\ \text{J K}^{-1})(298\ \text{K})}\right)^{3/2}$$
$$= 4.09\times10^{-33}\ \text{m}^3$$

Con este resultado, G° es

$$G^\circ = -nRT \ln\left(\frac{kT}{P\Lambda^3}\right) = -(1\ \text{mol})(8.314\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})$$
$$\times(298\ \text{K}) \ln\left(\frac{(1.38\times10^{-23}\ \text{J K}^{-1})(298\ \text{K})}{(10^5\ \text{Pa})(4.09\times10^{-33}\ \text{m}^3)}\right)$$
$$= -3.99\times10^4\ \text{J} = -39.9\ \text{kJ}$$

33.7 Equilibrio químico

Considere la siguiente reacción genérica:

$$a\text{A} + b\text{B} \Leftrightarrow c\text{C} + d\text{D} \tag{33.80}$$

El cambio de energía libre de Gibbs en esta reacción está relacionado con la energía de Gibbs de las especies asociadas, como sigue:

$$\Delta G^\circ = cG^\circ_C + dG^\circ_D - aG^\circ_A - bG^\circ_B \tag{33.81}$$

En esta expresión, el superíndice indica el estado termodinámico estándar. Además, la constante de equilibrio K está dada por

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \tag{33.82}$$

En la sección previa de este capítulo, se relacionó la energía de Gibbs con la función de partición molecular. Por tanto, es posible definir ΔG° y K en términos de las funciones de partición de las distintas especies implicadas. Este desarrollo se puede iniciar sustituyendo en la expresión de ΔG° de la Ecuación (33.81) la definición de G dada en la Ecuación (33.79):

$$\Delta G^{\circ} = c\left(-RT\ln\left(\frac{q^{\circ}_C}{N}\right)\right) + d\left(-RT\ln\left(\frac{q^{\circ}_D}{N}\right)\right) - a\left(-RT\ln\left(\frac{q^{\circ}_A}{N}\right)\right) \tag{33.83}$$

$$- b\left(-RT\ln\left(\frac{q^{\circ}_B}{N}\right)\right)$$

$$= -RT\left(\ln\left(\frac{q^{\circ}_C}{N}\right)^c + \ln\left(\frac{q^{\circ}_D}{N}\right)^d - \ln\left(\frac{q^{\circ}_A}{N}\right)^a - \ln\left(\frac{q^{\circ}_B}{N}\right)^b\right)$$

$$= -RT\ln\left(\frac{\left(\frac{q^{\circ}_C}{N}\right)^c\left(\frac{q^{\circ}_D}{N}\right)^d}{\left(\frac{q^{\circ}_A}{N}\right)^a\left(\frac{q^{\circ}_B}{N}\right)^b}\right)$$

La comparación de las relación precedente con la definición termodinámica de ΔG° demuestra que la constante de equilibrio se puede definir como sigue:

$$K_P = \frac{\left(\frac{q^{\circ}_C}{N}\right)^c\left(\frac{q^{\circ}_D}{N}\right)^d}{\left(\frac{q^{\circ}_A}{N}\right)^a\left(\frac{q^{\circ}_B}{N}\right)^b} \tag{33.84}$$

Pese a que la Ecuación (33.84) es correcta según se ha escrito, hay un detalle final a considerar. Específicamente, imaginemos que tomamos la relación precedente a $T = 0$ K de forma que sólo están poblados los estados de energía más bajos de todos los grados de libertad energéticos. Los estados fundamentales traslacional y rotacional de todas las especies son equivalentes; sin embargo, los estados fundamentales vibracional y electrónico no lo son. La Figura 33.11 ilustra el origen de esta discrepancia. Se representa el potencial vibrónico (vibracional y electrónico) fundamental de una molécula diatómica. La presencia de un enlace entre los dos átomos de la molécula disminuye su energía respecto a los fragmentos atómicos separados. Debido a que la energía de los fragmentos atómicos se define como cero, el estado vibracional fundamental está por debajo de cero en una cantidad igual a la energía de disociación de la molécula, ε_D. Además, las diferentes moléculas tendrán diferentes valores de la energía de disociación, de forma que esta posición del cero será específico de la molécula.

El establecimiento de un estado de referencia común para los grados de libertad vibracional y electrónico se completa como sigue. Primero, las diferencias de ε_D se pueden incorporar en la parte vibracional del problema, de forma que la función de partición electrónica permanece idén-

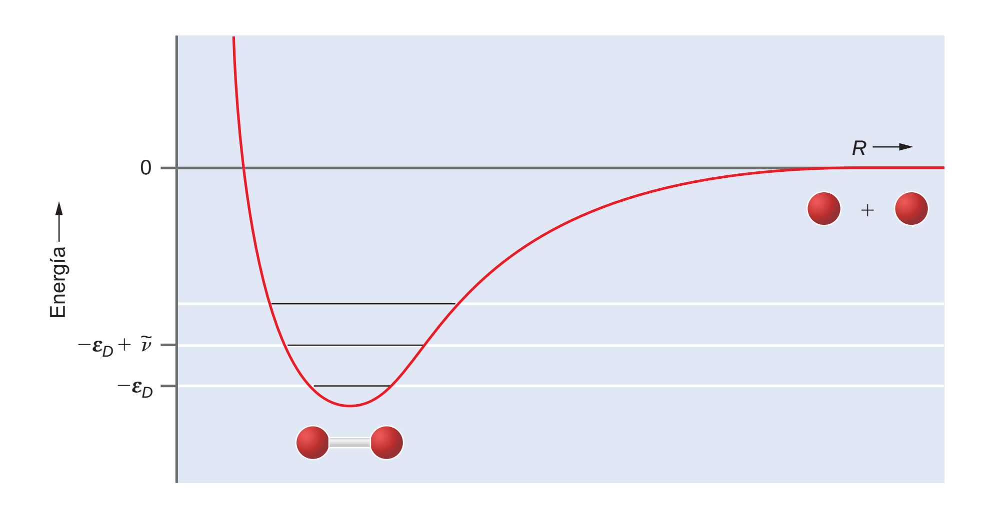
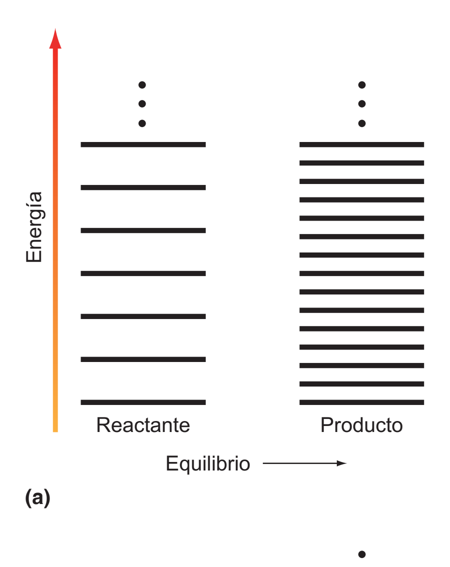


FIGURA 33.11
Curva de energía potencial del estado fundamental de una molécula diatómica. Se indican los tres niveles de energía vibracionales más bajos.



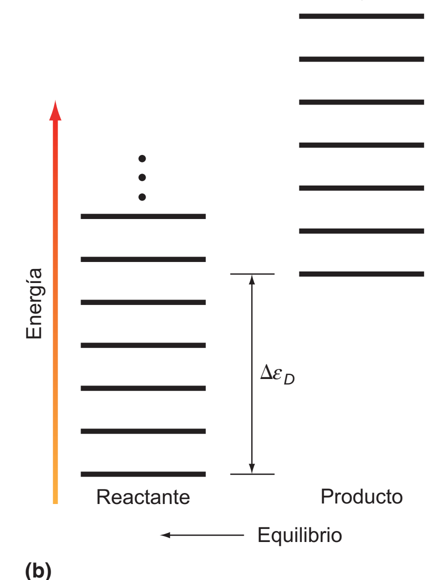


FIGURA 33.12
Interpretación estadística del equilibrio. (a) Se describen unas especies reactante y producto que tienen la misma energía. Sin embargo, el espaciado de energía del producto es inferior al del reactante, de forma que a baja temperatura los estados del producto están disponibles. Por tanto, el equilibrio estará desplazado al producto. (b) Se describen unas especies reactante y producto que tienen el mismo espaciado entre los estados. En este caso, los estados del producto tienen mayor energía que los del reactante, de forma que el equilibrio está desplazado al reactante.

tica a nuestra anterior definición. Volviendo al problema vibracional, la expresión general de la función de partición vibracional se puede escribir incorporando ε_D como sigue:

$$\begin{aligned} q'_{vib} &= \sum_n e^{-\beta\varepsilon_n} = e^{-\beta(-\varepsilon_D)} + e^{-\beta(-\varepsilon_D+\tilde{\nu})} + e^{-\beta(-\varepsilon_D+2\tilde{\nu})} + \ldots \\ &= e^{\beta\varepsilon_D}(1 + e^{-\beta\tilde{\nu}} + e^{-2\beta\tilde{\nu}} + \ldots\ ) \\ &= e^{\beta\varepsilon_D} q_{vib} \end{aligned} \tag{33.85}$$

En otras palabras, la forma corregida de la función de partición vibracional es, simplemente, el producto de q_{vib} original (sin energía del punto cero) por un factor que corrige el desplazamiento de la energía debido a la disociación. Con este factor de corrección en su sitio, todos los estados vibracionales fundamentales tienen energía nula. Por tanto, la expresión final de la constante de equilibrio es

$$K_P = \frac{\left(\frac{q^\circ_C}{N}\right)^c \left(\frac{q^\circ_D}{N}\right)^d}{\left(\frac{q^\circ_A}{N}\right)^a \left(\frac{q^\circ_B}{N}\right)^b} e^{\beta(c\varepsilon_C + d\varepsilon_D - a\varepsilon_A - b\varepsilon_B)} = \frac{\left(\frac{q^\circ_C}{N}\right)^c \left(\frac{q^\circ_D}{N}\right)^d}{\left(\frac{q^\circ_A}{N}\right)^a \left(\frac{q^\circ_B}{N}\right)^b} e^{-\beta\Delta\varepsilon} \tag{33.86}$$

Las energías de disociación necesarias para evaluar la Ecuación (33.86) se obtienen fácilmente usando técnicas espectroscópicas.

¿Qué aportación proporciona esta expresión a la constante de equilibrio? La Ecuación (33.86) se puede ver constituida por dos partes. La primera parte es la ratio de las funciones de partición de productos y reactantes. Debido a que las funciones de partición cuantifican el número de estados disponibles, esta ratio obliga a que el equilibrio favorezca aquellas especies con mayor número de estados de energía disponibles a una temperatura dada. La segunda mitad es la energía de disociación. Este término hace a que el equilibrio favorezca aquellas especies con estados de energía más bajos. Este comportamiento se ilustra en la Figura 33.12. Las parte superior de la figura muestra unas especies reactante y producto que tienen la misma energía en el estado fundamenal. La única diferencia entre las dos es que la especie producto tiene más estados de energía accesibles a una temperatura dada que el reactante. Otra forma de interpretar esta relación es que la función de partición que describe el producto será mayor que la del reactante, a la misma temperatura, de forma que, en el equilibrio, se favorecerá el producto ($K > 1$). En la parte de abajo de la figura, los espaciados de energía del reactante y del producto son equivalentes; sin embargo, los estados del producto están situados más altos en energía que los del reactante. En este caso, el equilibrio estará desplazado hacia el reactante ($K < 1$).

PROBLEMA EJEMPLO 33.9

¿Cuál es la forma general de la constante de equilibrio para la disociación de una molécula diatómica?

Solución

La energía de disociación corresponde a la reacción

$$X_2(g) \rightleftarrows 2X(g)$$

Primero necesitamos deducir las funciones de partición que describen los reactantes y los productos. Los productos son especies monoatómicas, de forma que son relevantes los grados de libertad de traslación y electrónico. La función de partición es entonces

$$q^\circ_X = q^\circ_T q_E = \left(\frac{V^\circ}{\Lambda^3_X}\right) g_o$$

Los superíndices indican las condiciones termodinámicas estándar. En estas condiciones, $V^\circ = RT/P^\circ$ (para 1 mol) de forma que

$$q_X^\circ = q_T^\circ q_E = \left(\frac{RT}{\Lambda_X^3 P^\circ}\right) g_o$$

Para cantidades molares, $N = N_A$ de forma que

$$\frac{q_X^\circ}{N_A} = \frac{g_o RT}{N_A \Lambda_X^3 P^\circ}$$

La función de partición de X_2 será equivalente a la de X, con la inclusión de los grados de libertad rotacional y vibracional:

$$\frac{q_{X_2}^\circ}{N_A} = \frac{g_o RT}{N_A \Lambda_{X_2}^3 P^\circ} q_R q_V$$

Usando las expresiones precedentes, la constante de equilibrio para la disociación de una molécula diatómica es

$$K_P = \frac{\left(\frac{q_X^\circ}{N_A}\right)^2}{\left(\frac{q_{X_2}^\circ}{N_A}\right)} e^{-\beta\varepsilon_D} = \frac{\left(\frac{g_{o,X} RT}{N_A \Lambda_X^3 P^\circ}\right)^2}{\left(\frac{g_{o,X_2} RT}{N_A \Lambda_{X_2}^3 P^\circ}\right) q_R q_V} e^{-\beta\varepsilon_D}$$

$$= \left(\frac{g_{o,X}^2}{g_{o,X_2}}\right)\left(\frac{RT}{N_A P^\circ}\right)\left(\frac{\Lambda_{X_2}^3}{\Lambda_X^6}\right)\frac{1}{q_R q_V} e^{-\beta\varepsilon_D}$$

Como ejemplo concreto, podemos usar la expresión precedente para predecir K_P para la disociación de I_2 a 298 K dado por los parámetros siguientes:

$$g_{o,I} = 4 \quad \text{y} \quad g_{o,I_2} = 1$$
$$\Lambda_I = 3.20 \times 10^{-12}\ \text{m} \quad \text{y} \quad \Lambda_{I_2} = 2.26 \times 10^{-12}\ \text{m}$$
$$q_R = 2773$$
$$q_V = 1.58$$
$$\varepsilon_D = 12{,}461\ \text{cm}^{-1}$$

La evaluación de las longitudes de onda térmicas se llevaron a cabo q_R y q_V como se describió en el Capítulo 32. Dados estos valores, K_P es

$$K_P = \left(\frac{g_{o,I}^2}{g_{o,I_2}}\right)\left(\frac{RT}{N_A P^\circ}\right)\left(\frac{\Lambda_{I_2}^3}{\Lambda_I^6}\right)\frac{1}{q_R q_V} e^{-\beta\varepsilon_D}$$

$$= (16)(4.06 \times 10^{-26}\ \text{m}^3)\left(\frac{(2.26 \times 10^{-12}\ \text{m})^3}{(3.20 \times 10^{-12}\ \text{m})^6}\right)\frac{1}{(2773)(1.58)} \exp\left[\frac{-hc(12461\ \text{cm}^{-1})}{kT}\right]$$

$$= (1.59 \times 10^6) \exp\left[\frac{-(6.626 \times 10^{-34}\ \text{J s})(3.00 \times 10^{10}\ \text{cm s}^{-1})(12461\ \text{cm}^{-1})}{(1.38 \times 10^{-23}\ \text{J K}^{-1})(298\ \text{K})}\right]$$

$$= 1.10 \times 10^{-20}$$

Usando los valores tabulados de ΔG proporcionados posteriormente en el texto y la relación $\Delta G = -RT \ln K$, se obtiene $K = 6 \times 10^{-22}$ para esta reacción.

Para lecturas adicionales

Chandler, D., *Introduction to Modern Statistical Mechanics*. Oxford, New York, 1987.

Hill, T., *Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications*. Dover, New York, 1956.

Linstrom, P. J., and Mallard, W. G., Eds., *NIST Chemistry Webbook: NIST Standard Reference Database Number* 69. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, obtenido de http://webbook.nist.gov/chemistry. (Este sito tiene una base da datos de propiedades termodinámicas y espectroscópicas donde se pueden buscar numerosas especies atómicas y moleculares.)

McQuarrie, D., *Statistical Mechanics*. Harper & Row, New York, 1973.

Nash, L. K., "On the Boltzmann Distribution Law," *J. Chemical Education* 59 (1982), 824.

Nash, L. K., *Elements of Statistical Thermodynamics*. Addison-Wesley, San Francisco, 1972.

Noggle, J. H., *Physical Chemistry*. HarperCollins, New York, 1996.

Townes, C. H., y A. L. Schallow, *Microwave Spectroscopy*. Dover, New York, 1975. (Este libro contiene un excelente apéndice de constantes espectroscópicas.)

Widom, B., *Statistical Mechanics*. Cambridge University Press, Cambridge, 2002.

Vocabulario

capacidad calorífica
capacidad calorífica electrónica
capacidad calorífica rotacional
capacidad calorífica traslacional
capacidad calorífica vibracional
ecuación de Sackur–Tetrode
energía de disociación
energía de Gibbs
energía de Helmholtz
energía interna
energía promedio
energía total
entropía residual
fórmula de Boltzmann
ley de Dulong y Petit
sistemas de dos niveles
sólido de Einstein

Cuestiones sobre conceptos

C33.1 ¿Cuál es la relación entre la energía de un conjunto y el concepto termodinámico de energía interna?

C33.2 Relacione los grados de libertad energéticos que se espera que contribuyan a la energía interna a 298 K en una molécula diatómica. Dada esta lista, ¿qué información espectroscópica necesita para determinar numéricamente la energía interna?

C33.3 Relacione los grados de libertad energéticos para los que la contribución a la energía interna determinada por la Mecánica Estadística es igual a la predicción del teorema de equipartición a 289 K.

C33.4 Escriba la contribución a la capacidad calorífica a volumen constante de las traslaciones y rotaciones de los gases ideales monoatómico, diatómico y poliatómico no lineal, suponiendo que el límite a alta temperatura es apropiado para los grados de libertad rotacional.

C33.5 ¿Cuándo contribuirán los grados de libertad rotacional con R o $3/2R$ (lineal y no lineal, respectivamente) a la capacidad calorífica molar a volumen constantes? Cuándo contribuirá un grado de libertad vibracional con R a la capacidad calorífica molar?

C33.6 ¿Por qué los grados de libertad electrónicos, generalmente no contribuyen a la capacidad calorífica a volumen constante?

C33.7 ¿Cuál es la fórmula de Boltzmann y cómo se puede usar para predecir la entropía residual?

C33.8 ¿Cómo proporciona la fórmula de Boltzmann una explicación de la tercera ley de la Termodinámica?

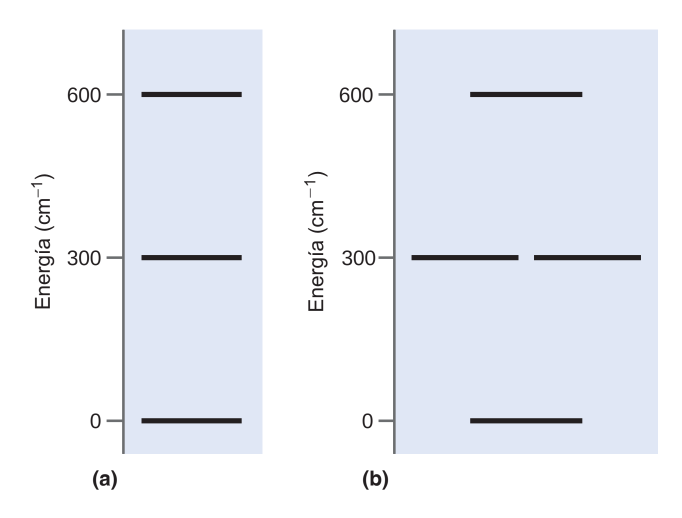
C33.9 ¿Qué cantidad termodinámica se usa para deducir la ley del gas ideal de un gas monoatómico? ¿Qué función de partición molecular se emplea en esta deducción? ¿Por qué?

C33.10 ¿Cuál es la definición de "cero" de energía que se enplea al construir la expresión mecano-estadística de la constante de equilibrio? ¿Por qué fue necesaria esta definición?

C33.11 Suponga que tiene una expresión de equilibrio que implica solamente a especies monoatómicas. ¿Qué diferencia de energía entre reactantes y productos usaría en la expresión de K_P?

Problemas

P33.1 Considere dos conjuntos molares separados de partículas caracterizadas por los siguientes diagramas de niveles de energía:



Deduzca las expresiones para la energía interna de cada conjunto. A 298 K, ¿qué conjunto se espera que tenga la energía interna más elevada?

P33.2 ¿Cuál es la contribución a la energía interna de las traslaciones en un gas monoatómico ideal confinado a moverse sobre una superficie? ¿Cuál es la contribución que se espera a partir del teorema de equipartición?

P33.3 Para un sistema de niveles de energía, $\varepsilon_m = m^2\alpha$, donde α es una constante con unidades de energía y $m = 0, 1, 2, \ldots, \infty$. ¿Cuál es la energía interna y la capacidad calorífica de este sistema en el límite de alta temperatura?

P33.4 Considere la siguiente tabla de moléculas diatómicas y constantes rotacionales asociadas:

Molécula	B (cm^{-1})	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})
$H^{35}Cl$	10.59	2886
$^{12}C^{16}O$	1.93	2170
^{39}KI	0.061	200
CsI	0.024	120

a. Calcule la temperatura rotacional de cada molécula.

b. Suponiendo que estas especies permanecen gaseosas a 100 K, ¿para qué especies es apropiada la predicción del teorema de equipartición para la contribución rotacional a la energía interna?

c. Calcule la temperatura vibracional de cada molécula.

d. Si estas especies fueran gaseosas a 1000 K, ¿para qué especies es apropiada la predicción del teorema de equipartición para la contribución vibracional a la energía interna?

P33.5 Los cuatro niveles de energía más bajos del átomo de vanadio (V) tienen las siguientes energías y degeneraciones:

Nivel (n)	Energía (cm^{-1})	Degeneración
0	0	4
1	137.38	6
2	323.46	8
3	552.96	10

¿Cuál es la contribución a la energía media de los grados de libertad electrónicos para V cuando $T = 298$ K?

P33.6 Considere un conjunto de unidades en las que el primer estado electrónico excitado con energía ε_1 está m_1 veces degenerado, y la energía del estado fundamental está m_o veces degenerado con energía ε_0.

a. Demuestre que si $\varepsilon_0 = 0$, la expresión de la función de partición electrónica es

$$q_E = m_o\left(1 + \frac{m_1}{m_o}e^{-\varepsilon_1/kT}\right)$$

b. Determine la expresión de la energía interna U de un conjunto de N unidades tales. ¿Cuál es el valor límite de U conforme la temperatura tiende a cero e infinito?

P33.7 Calcule la energía interna de He, Ne y Ar en condiciones termodinámicas estándar. ¿Necesita rehacer el cálculo entero para cada una de las especies?

P33.8 Determine la energía interna de HCl ($B = 10.59$ cm^{-1} y $\tilde{\nu} = 2886$ cm^{-1}) bajo las condiciones termodinámicas estándar.

P33.9 Determine la contribución vibracional a C_V en el HCl ($\tilde{\nu} = 2886$ cm^{-1}) en un rango de temperaturas de 500 a 5000 K en intervalos de 500 K y represente los resultados. ¿A qué temperatura espera alcanzar el límite de alta temperatura para la contribución vibracional a C_V?

P33.10 Determine la contribución vibracional a C_V en el HCN donde $\tilde{\nu}_1 = 2041$ cm^{-1}, $\tilde{\nu}_2 = 712$ cm^{-1} (doblemente denegerado), y $\tilde{\nu}_3 = 3369$ cm^{-1} a $T = 298$, 500 y1000 K.

P33.11 Considere los siguientes niveles de energía y las degeneraciones asociadas para el Fe atómico:

Nivel (n)	Energía (cm^{-1})	Degeneración
0	0	9
1	415.9	7
2	704.0	5
3	888.1	3
4	978.1	1

a. Determine la contribución a C_V para el Fe atómico a 150 K suponiendo que sólo los dos primeros niveles contribuyen a C_V.
b. ¿Cómo cambia su respuesta del apartado (a) si se incluye en el cálculo de C_V el nivel $n = 2$? ¿Necesita incluir otros niveles?

P33.12 La velocidad del sonido viene dada por la relación

$$c_{sonido} = \left(\frac{\frac{C_p}{C_V} RT}{M} \right)^{1/2}$$

donde C_p es la capacidad calorífica a presión constante (igual a $C_V + R$), R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura y M es la masa molar.

a. ¿Cuál es la expresión de la velocidad del sonido para un gas monoatómico ideal?
b. ¿Cuál es la expresión de la velocidad del sonido de un gas diatómico ideal?
c. ¿Cuál es la velocidad del sonido en el aire a 298 K, suponiendo que el aire está compuesto mayoritariamente de nitrógeno ($B = 2.00$ cm^{-1} y $\tilde{\nu} = 2359$ cm^{-1})?

P33.13 Las capacidades caloríficas molares medidas en el KCl cristalino a las temperaturas indicadas son las que siguen :

T (K)	C_V (J/mol K)
50	21.1
100	39.0
175	46.1
250	48.6

a. Explique por qué el límite de alta temperatura de C_V es, aparentemente dos veces mayor que el predicho por la ley de Dulong–Petit.
b. Determine si el modelo de Einstein es aplicable a los sólidos iónicos. Para hacerlo use el valor de C_V a 100 K para determinar Θ_V, y entonces emplee esta temperatura para determinar C_V a 175 K.

P33.14 La inspección de las tablas termodinámicas del final del texto, revela que muchas moléculas tienen capacidades caloríficas a volumen constante muy similares.

a. El valor de $C_{V,M}$ de Ar(g) a temperatura y presión estándares es 12.48 J mol^{-1} K^{-1}, idénticas a He(g) gaseoso. Usando la Mecánica Estadística, demuestre por qué se espera esta equivalencia.
b. El valor de $C_{V,M}$ de N_2(g) es 20.81 J mol^{-1} K^{-1}. ¿Se espera este valor de su respuesta del apartado (a)? Para N_2, $\tilde{\nu} = 2359$ cm^{-1} y $B = 2.00$ cm^{-1}.

P33.15 Determine la entropía molar de 1 mol de Ar gaseoso a 200, 300 y 500 K y $V = 1000$ cm^3, suponiendo que el Ar se puede tratar como un gas ideal. ¿Cómo cambia el resultado de este cálculo si el gas es Kr en lugar de Ar?

P33.16 La entropía molar estándar de O_2 es 205.14 J mol^{-1} K^{-1}. Usando esta información, determine la longitud de enlace del O_2. Para esta molécula, $\tilde{\nu} = 1580$ cm^{-1}, y la degeneración del estado electrónico fundamental es tres.

P33.17 Determine la entropía molar estándar de N_2O, una molécula triatómica lineal, a 298 K. Para esta molécula, $B = 0.419$ cm^{-1} y $\tilde{\nu}_1 = 1285$ cm^{-1}, $\tilde{\nu}_2 = 589$ cm^{-1} (doblemente degenerado) y $\tilde{\nu}_3 = 2224$ cm^{-1}.

P33.18 Determine la entropía molar estándar de OClO, una molécula triatómica lineal, donde $B_A = 1.06$ cm^{-1}, $B_B = 0.31$cm^{-1}, $B_C = 0.29$ cm^{-1} y $\tilde{\nu}_1 = 938$ cm^{-1}, $\tilde{\nu}_2 = 450$ cm^{-1} y $\tilde{\nu}_3 = 1100$ cm^{-1}.

P33.19 Determine la entropía molar estándar de N_2 ($\tilde{\nu} = 2359$ cm^{-1} y $B = 2.00$ cm^{-1}, $g_0 = 1$) y la entropía cuando $P = 1$ atm pero $T = 2500$ K.

P33.20 Determine la entropía molar estándar de HCl^{35} a 298 K donde $B = 10.58$ cm^{-1}, $\tilde{\nu} = 2886$ cm^{-1} y la degeneración del nivel electrónico del estado fundamental es uno.

P33.21 Deduzca la expresión de la entropía molar estándar de un gas monoatómico restringido al movimiento traslacional en dos dimensiones (Pista: Deduzca la versión bidimensional de la ecuación de Sackur–Tetrode.)

P33.22 La molécula de NO tiene un nivel electrónico fundamental que está doblemente degenerado y el primer nivel excitado a 121.1 cm^{-1} que está también dos veces degenerado. Determine la contribución de los grados de libertad electrónicos a la entropía molar estándar del NO. Compare su resultado con Rln(4). ¿Cuál es el significado de esta comparación?

P33.23 Determine las entropías molares residuales de los cristales moleculares siguientes:

a. $^{35}Cl^{37}Cl$
b. $CFCl_3$
c. CF_2Cl_2
d. CO_2

P33.24 Usando la energía de Helmholtz, demuestre que la presión de un gas poliatómico ideal es idéntica a la deducida en el texto para un gas monoatómico ideal.

P33.25 Deduzca una expresión de la entalpía molar estándar de un gas monoatómico ideal por evaluación de la expresión mecanoestadística de la entalpía, como alternativa al argumento termodinámico proporcionado en el Problema Ejemplo 33.7.

P33.26 Demuestre que la entalpía molar es igual a la energía molar de una colección de osciladores armónicos unidimensionales.

P33.27 Calcule la energía de Helmholtz estándar de conjuntos molares de Ne y Kr a 298 K.

P33.28 ¿Cuál es la contribución a las energías de Helmholtz y Gibbs de un conjunto molar de osciladores armónicos unidimensionales?

P33.29 Determine la energía de Gibbs estándar de $^{35}Cl^{35}Cl$ donde $\tilde{\nu} = 560$ cm^{-1}, $B = 0.244$ cm^{-1} y el estado electrónico fundamental es no degenerado.

P33.30 Determine las contribuciones rotacional y vibracional a la energía de Gibbs estándar de N_2O (NNO), una molécula triatómica lineal, donde $B = 0.419$ cm^{-1} y $\tilde{\nu}_1 = 1285$ cm^{-1}, $\tilde{\nu}_2 = 589$ cm^{-1} (doblemente degenerado) y $\tilde{\nu}_3 = 2224$ cm^{-1}.

P33.31 Determine la constante de equilibrio para la disociación del sodio a 298 K: $Na_2(g) \rightleftarrows 2Na(g)$. Para el Na_2, $B = 0.155$ cm^{-1}, $\tilde{\nu} = 159$ cm^{-1}, la energía de disociación es 70.4 kJ/mol y la degeneración electrónica del estado fundamental de Na es 2.

P33.32 La reacción de intercambio isotópico de Cl_2 es como sigue: $^{35}Cl^{35}Cl + {}^{37}Cl^{37}Cl \rightleftarrows 2\,{}^{37}Cl^{35}Cl$. La constante de equilibrio de esta reacción es ~4. Además, la constante de equilibrio para reacciones similares de intercambio isotópico es muy próxima a este valor. Demuestre por qué esto es así.

P33.33 En "Direct Measurement of the Size of the Helium Dimer" de F. Luo, C. F. Geise y W. R. Gentry [*J. Chemical Physics* 104 (1996), 1151], se presenta la evidencia del dímero de helio. Cómo se puede imaginar, el enlace químico en el dímero es extremadamente débil, con un valor estimado de sólo 8.3 mJ/mol.

a. En este trabajo se presenta una estimación de la longitud de enlace de 65 Å. Usando esta información, determine la constante rotacional del He_2. Usando este valor de la constante rotacional, determine la posición del primer estado rotacional. Si es correcto, compruebe que el primer nivel rotacional excitado está por encima de la energía de disociación del He_2.

b. Considere el siguiente equilibrio entre He_2 y sus constituyentes atómicos: $He_2(g) \rightleftarrows 2He(g)$. Si no hay estados rotacionales o vibracionales a considerar, el equilibrio está determinado exclusivamente por los grados de libertad traslacional y la energía de disociación del He_2. Usando la energía de disociación proporcionada anteriormente y $V = 1000$ cm^3, determine K_P suponiendo que $T = 10$ K. Los experimentos se llevan a cabo actualmente a 1 mK; ¿por qué se emplean bajas temperaturas?

Simulaciones, animaciones y problemas basados en la Web

W33.1 Se investiga en esta simulación, la dependencia de C_V con la temperatura, para los grados de libertad vibracional de moléculas ditómicas y poliatómicas. Se estudian las moléculas diatómicas así como las poliatómicas con y sin degeneración de modos. Se llevan a cabo comparaciones de los valores exactos y los esperados en el límite de alta temperatura.

CAPÍTULO 34

Teoría cinética de gases

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

El movimiento de las partículas de un gas es de importancia en muchos aspectos de la Química Física, desde los fenómenos de transporte a la Cinética Química. En este capítulo, se describe el movimiento de traslación de las partículas de gas. El movimiento de las partículas de gas se caracteriza mediante una distribución de velocidades y de rapidez. Se deducen estas distribuciones, incluída la distribución de velocidades de Maxwell. Se presentan valores de referencia de estas distribuciones que explican cómo cambian estas distribuciones con la temperatura y la masa de las partículas. Finalmente, se discuten las colisiones moleculares, incluyendo su frecuencia y la distancia que las partículas recorren entre colisiones sucesivas. Los conceptos presentados en este capítulo encuentran amplia aplicación en lo que resta de texto, ya que proporcionan el primer paso para la comprensión de la dinámica molecular en fase gaseosa. ■

34.1 Teoría cinética del movimiento y la presión de un gas

En este capítulo, desarrollamos el punto de vista microscópico de la materia, considerando el movimiento traslacional de las partículas de un gas. La **teoría cinética de gases** proporciona el punto de partida de este desarrollo y representa un concepto central dentro de la Química Física. En esta teoría, los gases se interpretan como una colección de átomos o moléculas que referiremos como *partículas*. La teoría cinética de gases es aplicable cuando la densidad de partículas del gas es tal que la distancia entre las mismas es muy grande en comparación con su tamaño. Para ilustrar este punto, consideremos un mol de Ar a una temperatura de 298 K y 1 atm de presión. Usando la ley del gas ideal, el gas ocupa un volumen de 24.4 l o 0.0244 m^3. Dividiendo este volumen por el número de Avogadro obtenemos un valor medio por átomo de Ar de 4.05×10^{-26} m^3, o 40.5 nm^3. El diámetro del átomo de Ar es ~0.29 nm lo que corresponde a un volumen de 0.013 nm^3. La comparación del volumen disponible por partícula con el volumen medio de un átomo de Ar individual demuestra que sólo un 0.03% del volumen disponible está ocupado por partículas. Incluso para partículas con diámetros sustancialmente mayores que el Ar, la diferencia entre el volumen medio disponible por partícula y el volumen de la partícula misma son tales que la distancia entre las partículas en fase gas es sustancial.

Dada la gran distancia entre partículas en fase gas, se interpreta que cada partícula se desplaza a través del espacio como una entidad separada, sin perturbar, hasta que ocurre una colisión con otra partícula o con las paredes del recipiente que confina al gas. En la teoría cinética de gases, el movimiento de la partícula se describe usando las leyes del movimiento de Newton. Pese a que en los capítulos previos hemos visto que las descripciones clásicas fallan en la carac-

terización de muchas de las propiedades microscópicas de átomos y moléculas, recordemos del Capítulo 22 que el espaciado de energía entre estados de energía traslacional es muy pequeño en relación a kT, de forma que una descripción clásica del movimiento traslacional es apropiada.

Un logro de la teoría cinética de gases es su capacidad para describir la presión de un gas ideal. En contraste con la deducción termodinámica de la ley de los gases ideales, que se basa en relaciones empíricas entre las variables del gas, la descripción de la teoría cinética de la presión descansa en la Mecánica Clásica y en una descripción microscópica del sistema. La presión ejercida por un gas sobre el recipiente que lo confina proviene de las colisiones de las partículas del gas con las paredes del recipiente. Debido a que el número de partículas que componen el gas es del orden del número de Avogadro, se puede imaginar que el número de colisiones es también grande. Para describir la presión usando la teoría cinética, una molécula se interpreta desplazándose a través del espacio con una velocidad, **v**, que se puede descomponer en tres componentes cartesianas: $\mathbf{v}_x$, $\mathbf{v}_y$ y $\mathbf{v}_z$ como se ilustra en la Figura 34.1.

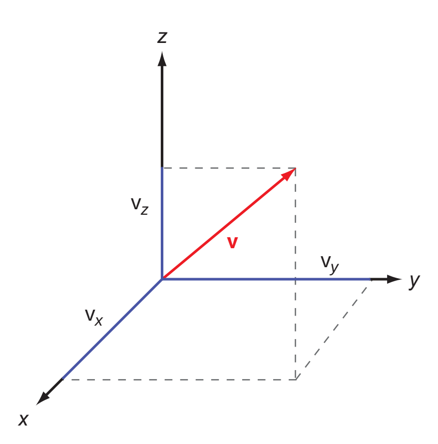


FIGURA 34.1
Componentes cartesianas de la velocidad. La velocidad de la partícula **v** se puede descomponer en las componentes de la velocidad según las dimensiones cartesianas: v_x, v_y y v_z.

El cuadrado del módulo de la velocidad (v^2) en función de sus tres componentes es

$$v^2 = \mathbf{v} \bullet \mathbf{v} = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \tag{34.1}$$

La energía cinética de la partícula es 1/2 mv^2, de modo que

$$\varepsilon_{Tr} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 = \varepsilon_{Tr,x} + \varepsilon_{Tr,y} + \varepsilon_{Tr,z} \tag{34.2}$$

donde el subíndice Tr indica que la energía corresponde al movimiento traslacional de la partícula. Además, esta ecuación implica a que la energía traslacional total es, simplemente, la suma de la energía traslacional según cada dimensión cartesiana.

La presión proviene de las colisiones de las partículas de gas con el contenedor; por tanto, para describir la presión usando la teoría cinética debemos considerar lo que ocurre durante una colisión entre una partícula de gas y la pared. Primero, suponemos que las colisiones con la pared son **elásticas** de forma que la energía traslacional de la partícula se conserva. Pese a que la colisión sea elástica, esto no significa que no ocurra nada. Como resultado de la colisión se transmite a la pared momento lineal, lo que origina la presión. La definición de presión es la de fuerza por unidad de área y, según la segunda ley de Newton, la fuerza es igual al producto de la masa por la aceleración. Usando estas dos definiciones, la presión se expresa como

$$P = \frac{F}{A} = \frac{ma_i}{A} = \frac{m}{A}\left(\frac{dv_i}{dt}\right) = \frac{1}{A}\left(\frac{dmv_i}{dt}\right) = \frac{1}{A}\left(\frac{dp_i}{dt}\right) \tag{34.3}$$

En la Ecuación (34.3), F es la fuerza de la colisión, A es el área de la pared con la que colisiona la partícula, m es la masa de la partícula, v_i es la velocidad en la dirección i ($i = x$, y o z), y p_i es el momento lineal de la partícula en la misma dirección i. La Ecuación (34.3) ilustra que la presión está relacionada con el cambio del momento lineal con respecto al tiempo, y sugiere que el momento se intercambia entre la partícula y la pared durante la colisión. Debido a la conservación del momento, cualquier cambio del momento lineal de la partícula debe estar acompañado de un cambio igual y de signo opuesto del momento de la pared del recipiente. En la Figura 34.2 se describe una colisión. Esta figura ilustra que el cambio del momento lineal de la partícula en la dirección es $-2mv_x$ (nótese que no hay cambio en el momento en las direcciones y o z). En tal caso, un cambio en el momento igual a $2mv_x$ debe darse en la pared. (Tenga en mente que la pared es muy pesada; por tanto no se mueve como consecuencia de la colisión.)

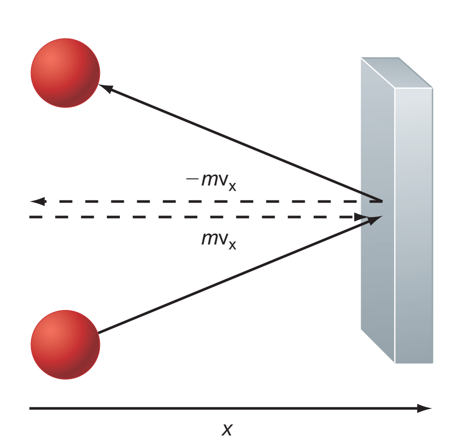


FIGURA 34.2
La colisión entre una partícula de gas y una pared. Antes de la colisión, la partícula tiene un momento mv_x en la dirección x y después de la colisión el momento es $-mv_x$. Por tanto, el cambio de momento de la partícula que resulta de la colisión es $-2mv_x$. Por la conservación del momento, el cambio del momento de la pared debe ser $2mv_x$.

La presión medida en la pared del recipiente es el resultado de la suma de las colisiones de un gran número de partículas por unidad de tiempo. Por tanto, el cambio de momento total que da lugar a la presión es igual al producto del cambio en el momento de la colisión de una única partícula por el número total de partículas que colisionan con la pared:

$$\Delta p_{Total} = \frac{\Delta p}{\text{molécula}}(\text{número de moléculas}) \tag{34.4}$$

¿Cuántas moléculas golpean la cara del contenedor en un periodo de tiempo? Para responder a esta cuestión se debe considerar el tiempo en el que se cuentan las colisiones. Consideremos un

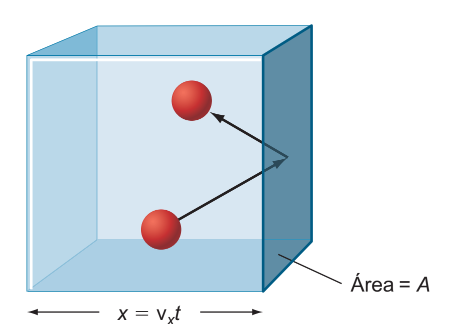


FIGURA 34.3
Elemento de volumen para determinar el número de colisiones con la pared por unidad de tiempo.

elemento de volumen definido por el área de la pared, A, y la distancia, Δx, como se ilustra en la Figura 34.3. El elemento de volumen de colisión descrito en la Figura 34.3 viene dado por

$$V = A(\Delta x) \tag{34.5}$$

La longitud de la caja, Δx, está relacionada con el intervalo de tiempo en el que contamos las colisiones, Δt, y la componente de la velocidad de la partícula perpendicular a la cara de la caja (que consideramos que es la dirección x):

$$\Delta x = \mathrm{v}_x \Delta t$$

En esta expresión, v_x es de una única partícula; sin embargo, cuando describamos las colisiones de una colección de partículasusaremos un promedio de esta cantidad . Finalmente, el número de partículas que colisionan con la pared del recipiente en el intervalo de tiempo Δt es igual a la densidad en número, $\tilde{N}$, que es igual al número de partículas del recipiente, N, dividido por el volumen del recipiente, V, multiplicado por el elemento de volumen colisional de la Figura 34.3:

$$N = \tilde{N} \times (A\mathrm{v}_x \Delta t)\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{nN_A}{V}(A\mathrm{v}_x\Delta t)\left(\frac{1}{2}\right) \tag{34.6}$$

El factor 1/2 de la Ecuación (34.6) da cuenta de la direccionalidad del movimiento de las partículas. Las colisiones de interés ocurren con la pared del recipiente definido por el área A descrita en la Figura 34.3. Debido a que las partículas viajan bien en la dirección $+x$ o en la $-x$ con igual probabilidad, sólo aquellas moléculas que viajan en la dirección $+x$ golpearán en el área de interés. Por tanto, el número total de partículas, N, se divide por dos para tener en cuenta la dirección del movimiento de la partícula. Empleando la Ecuación (34.6), el cambio del momento lineal de la pared del recipiente consecuencia de las colisiones de las partículas vendrá dado por

$$\begin{aligned}
\Delta p_{Total} &= \frac{\Delta p}{\text{molécula}}(\text{número de moléculas}) \\
&= (2m\mathrm{v}_x)(N) \\
&= (2m\mathrm{v}_x)\left(\frac{nN_A}{V}\frac{A\mathrm{v}_x\Delta t}{2}\right) \\
&= \frac{nN_A}{V} A\Delta t \; m\langle \mathrm{v}_x^2\rangle
\end{aligned} \tag{34.7}$$

En la Ecuación (34.7), los corchetes en ángulo que aparecen en torno a v_x^2 indican que esta cantidad representa un valor medio, ya que las partículas muestran una distribución de velocidades. Esta distribución se considera en detalle en este capítulo. Con el cambio total del momento lineal proporcionado por la Ecuación (34.7), la fuerza y la correspondiente presión ejercida por el gas sobre la pared del recipiente [Ecuación (34.3)] son los siguientes:

$$F = \frac{\Delta \mathrm{p}_{Total}}{\Delta t} = \frac{nN_A}{V} Am\langle \mathrm{v}_x^2\rangle$$

$$P = \frac{F}{A} = \frac{nN_A}{V} m\langle \mathrm{v}_x^2\rangle \tag{34.8}$$

La Ecuación (34.8) se puede convertir en una expresión más familiar una vez que se reconoce $1/2\, m\langle \mathrm{v}_x^2\rangle$ como la energía traslacional en la dirección x. En el Capítulo 33 se demostró que la energía translacional media de una partícula individual en una dimensión es

$$\frac{m\langle \mathrm{v}_x^2\rangle}{2} = \frac{kT}{2}$$

Sustituyendo este resultado en la Ecuación (34.8) obtenemos la siguiente expresión para la presión:

$$P = \frac{nN_A}{V} m\langle \mathrm{v}_x^2\rangle = \frac{nN_A}{V} kT = \frac{nRT}{V} \tag{34.9}$$

La Ecuación (34.9) es **ley del gas ideal.** Pese a que esta relación es familiar, la forma en la que se ha deducido es extremadamente interesante. Empleando una descripción clásica de las colisiones moleculares con la pared del recipiente, y escalando este resultado a proporciones macroscópicas, hemos deducido uno de los resultados centrales de la química de sistemas gaseosos. Un segundo resultado deducido de la teoría cinética de gases es la relación entre la **velocidad cuadrática media** y la temperatura. Si el movimiento de las partículas es al azar, las velocidades medias según las tres dimensiones cartesianas son equivalentes. La velocidad media en cualquier dimensión será cero debido a que habrá, en promedio, tantas partículas desplazándose en la dirección positiva como en la negativa. En contraposición, la raíz de la velocidad cuadrática media viene dada por:

$$\begin{aligned} \langle \mathrm{v}^2 \rangle^{1/2} &= \langle \mathrm{v}_x^2 + \mathrm{v}_y^2 + \mathrm{v}_z^2 \rangle^{1/2} \\ &= \langle 3\mathrm{v}_x^2 \rangle^{1/2} \\ &= \left(\frac{3kT}{m} \right)^{1/2} \end{aligned} \tag{34.10}$$

Así, la teoría cinética predice que la velocidad raíz cuadrática media de las partículas de gas aumentará con la raíz cuadrada de la temperatura y decrecerá con la raíz cuadrada de la masa de la partícula.

El éxito de esta aproximación está temperado por la cierta incertidumbre al revisar las suposiciones efectuadas en el curso de la deducción. Por ejemplo, se ha supuesto que las velocidades de las partículas individuales se pueden caracterizar mediante un valor medio. ¿Podemos establecer que este valor medio está dado por la distribución de las velocidades moleculares existente? ¿Cuál es la apariencia de la distribución de la velocidad o rapidez de las partículas? Además, las moléculas colisionan entre sí, además de con las paredes del recipiente. ¿Cuán frecuentes son tales colisiones? La frecuencia de las colisiones moleculares será importante en los capítulos posteriores que describen los fenómenos de transporte y las velocidades de las reacciones químicas. Por tanto, está garantizada una visión más crítica de las distribuciones de las velocidades atómicas y moleculares y de la dinámica colisional.

34.2 Distribución de velocidades en una dimensión

De la discusión previa sobre la Termodinámica Estadística, está claro que existe una distribución de energías traslacionales y, por tanto, de velocidades, para una colección de partículas gaseosas. ¿Qué apariencia tiene esta distribución de velocidades?

La variación de las velocidades de las partículas se describe mediante la **función de distribución de velocidades.** En el Capítulo 30 se presentó el concepto de función de distribución. La función de distribución de velocidades describe la probabilidad de que una partícula de gas tenga una velocidad en un rango dado. En la Sección 32.4 obtuvimos que los espaciados de los niveles de energía traslacionales son suficientemente pequeños para que la velocidad se pueda tratar como una variable continua. Por tanto, la función de distribución de velocidades describe la probabilidad de que una partícula tenga una velocidad en el rango $\mathrm{v}_x + d\mathrm{v}_x$, $\mathrm{v}_y + d\mathrm{v}_y$ y $\mathrm{v}_z + d\mathrm{v}_z$.

Iniciamos la deducción representando mediante $\Omega\,(\mathrm{v}_x, \mathrm{v}_y, \mathrm{v}_z)$ a la función que describe la distribución de velocidades para un conjunto de partículas gaseosas. Suponemos que la función de distribución se puede descomponer en un producto de funciones de distribución para cada dimensión cartesiana, y que la distribución de velocidades en una dimensión es independiente de la distribución en las otras dos dimensiones. Con esta suposición, $\Omega\,(\mathrm{v}_x, \mathrm{v}_y, \mathrm{v}_z)$ se expresa como sigue:

$$\Omega(\mathrm{v}_x, \mathrm{v}_y, \mathrm{v}_z) = f(\mathrm{v}_x) f(\mathrm{v}_y) f(\mathrm{v}_z) \tag{34.11}$$

En la Ecuación (34.11), $f(\mathrm{v}_x)$ es la distribución de velocidades en la dirección x y así sucesivamente. Suponemos que el gas está confinado en un espacio isotrópico tal que la dirección en la que se mueve la partícula no afecta a las propiedades del gas. En este caso

la función de distribución Ω (v_x, v_y, v_z) sólo depende de la magnitud de la velocidad, o rapidez (ν). El logaritmo natural de la Ecuación (34.11) da lugar a

$$\ln \Omega(\nu) = \ln f(v_x) + \ln f(v_y) + \ln f(v_z)$$

Para determinar la distribución de velocidades según una única dirección, la derivada parcial de ln $\Omega(\nu)$ se toma con respecto a v_x mientras mantienen constantes la velocidades según las otras dos direcciones:

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega(\nu)}{\partial v_x}\right)_{v_y,v_z} = \frac{d \ln f(v_x)}{dv_x} \tag{34.12}$$

La Ecuación (34.12) se puede reescribir usando la regla de la cadena para la diferenciación (*véase* el Apéndice A, Suplemento de Matemáticas) permitiendo que la derivada de ln $\Omega(\nu)$ con respecto a v_x se escriba como

$$\left(\frac{d \ln \Omega(\nu)}{d\nu}\right)\left(\frac{\partial \nu}{\partial v_x}\right)_{v_y,v_z} = \frac{d \ln f(v_x)}{dv_x} \tag{34.13}$$

Usando la Ecuación (34.1), el segundo factor del primer miembro de la Ecuación (34.13) se puede evaluar fácilmente:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \nu}{\partial v_x}\right)_{v_y,v_z} &= \left(\frac{\partial}{\partial v_x}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{1/2}\right)_{v_y,v_z} \\ &= \frac{1}{2}(2v_x)(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{-1/2} \\ &= \frac{v_x}{\nu}\end{aligned} \tag{34.14}$$

Sustituyendo este resultado en la Ecuación (34.13) y reagrupando, da lugar a

$$\left(\frac{d \ln \Omega(\nu)}{d\nu}\right)\left(\frac{\partial \nu}{\partial v_x}\right)_{v_y,v_z} = \frac{d \ln f(v_x)}{dv_x}$$

$$\left(\frac{d \ln \Omega(\nu)}{d\nu}\right)\left(\frac{v_x}{\nu}\right) = \frac{d \ln f(v_x)}{dv_x}$$

$$\frac{d \ln \Omega(\nu)}{\nu d\nu} = \frac{d \ln f(v_x)}{v_x dv_x} \tag{34.15}$$

Es importante recordar en este punto que las distribuciones de velocidades son equivalentes en todas las direcciones. Por tanto, la deducción precedente sería aplicable también a v_y o v_z, resultando las siguientes expresiones, análogas a la Ecuación (34.15):

$$\frac{d \ln \Omega(\nu)}{\nu d\nu} = \frac{d \ln f(v_y)}{v_y dv_y} \tag{34.16}$$

$$\frac{d \ln \Omega(\nu)}{\nu d\nu} = \frac{d \ln f(v_z)}{v_z dv_z} \tag{34.17}$$

La comparación entre las Ecuaciones (34.15), (34.16) y (34.17) establece la siguiente igualdad:

$$\frac{d \ln f(v_x)}{v_x dv_x} = \frac{d \ln f(v_y)}{v_y dv_y} = \frac{d \ln f(v_z)}{v_z dv_z} \tag{34.18}$$

Para que la Ecuación (34.18) sea correcta, cada uno de los miembros de la Ecuación (34.17) debe ser igual a una constante, γ, de forma que

$$\frac{d \ln f(v_j)}{v_j dv} = -\gamma \text{ donde } j = x, y, z \tag{34.19}$$

En esta ecuación, se ha empleado el negativo de γ reconociendo que γ debe ser una cantidad positiva para asegurar que $f(\text{v}_j)$ no diverge cuando v_j tiende a infinito. La integración de la Ecuación (34.19) produce la siguiente expresión para la distribución de velocidades según una dirección:

$$f(\text{v}_j) = Ae^{-\gamma \text{v}_j^2/2} \tag{34.20}$$

El último paso de la deducción es determinar A y γ. Para calcular A, remitimos a la discusión de las funciones de distribución normalizadas del Capítulo 30 y requerimos que la distribución de velocidades esté normalizada. Debido a que una partícula puede viajar en las direcciones $+j$ o $-j$, el rango de la distribución de velocidades es $-\infty \leq \text{v}_j \leq \infty$. Aplicando la condición de normalización en este intervalo,

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\text{v}_j)d\nu_j = 1 = \int_{-\infty}^{\infty} Ae^{-\gamma \text{v}_j^2/2} d\text{v}_j \tag{34.21}$$

$$1 = A\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\gamma \text{v}_j^2/2} d\text{v}_j$$

$$1 = A\sqrt{\frac{2\pi}{\gamma}}$$

$$\sqrt{\frac{\gamma}{2\pi}} = A$$

Para evaluar esta integral, se usa la propiedad de los integrandos pares, que establece que la integral de $-\infty$ a ∞ es igual a dos veces la integral de 0 a ∞. Incluyendo el factor de normalización, la distribución de velocidad en una dimensión es

$$f(\text{v}_j) = \left(\frac{\gamma}{2\pi}\right)^{1/2} e^{-\gamma \text{v}_j^2/2} \tag{34.22}$$

Sólo resta evaluar γ. Al principio encontramos la siguiente definición de $\langle \text{v}_x^2 \rangle$:

$$\langle \text{v}_x^2 \rangle = \frac{kT}{m}$$

Recordemos que el corchete angular abrazando a v_x^2 indica que esta cantidad es un promedio sobre el conjunto de partículas. Además, esta cantidad es igual al segundo momento de la distribución de velocidades; por tanto, γ se puede determinar como sigue:

$$\langle \text{v}_x^2 \rangle = \frac{kT}{m} = \int_{-\infty}^{\infty} \text{v}_x^2 f(\text{v}_x) d\text{v}_x \tag{34.23}$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \text{v}_x^2 \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi}} e^{-\gamma \text{v}_x^2/2} d\text{v}_x$$

$$= \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \text{v}_x^2 e^{-\gamma \text{v}_x^2/2} d\text{v}_x$$

$$= \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi}} \left(\frac{1}{\gamma}\sqrt{\frac{2\pi}{\gamma}}\right)$$

$$= \frac{1}{\gamma}$$

$$\frac{m}{kT} = \gamma$$

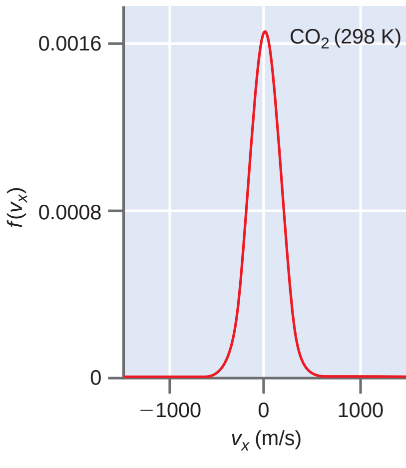


FIGURA 34.4
Distribución de velocidades unidimensional para CO_2 a 298 K.

La integración se llevó a cabo usando las tablas de integrales suministrada en el Suplemento de matemáticas, Apéndice A. Con la definición de γ, la **distribución de velocidades de Maxwell–Boltzmann** en una dimensión es

$$f(\mathrm{v}_j) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{(-m\mathrm{v}_j^2/2kT)} = \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{1/2} e^{(-M\mathrm{v}_j^2/2RT)} \quad (34.24)$$

En la Ecuación (34.24), m es la masa de la partícula en unidades de kilogramos, y M es la masa molar en unidades de kg mol^{-1}, obtenida a partir de la expresión que incluye m usando la relación $R = N_A k$. La distribución de velocidades es igual al producto de un factor pre-exponencial que es independiente de la velocidad por un factor exponencial que sí depende de ella, siendo este último término una reminiscencia de la distribución de Boltzmann. En la Figura 34.4 se representa la distribución de velocidades unidimensional en la dirección x para el CO_2 a 298 K. Nótese que el máximo de la distribución está a 0 ms^{-1}.

PROBLEMA EJEMPLO 34.1

Compare $\langle \mathrm{v}_x \rangle$ y $\langle \mathrm{v}_x^2 \rangle$ para un conjunto de partículas gaseosas.

Solución

La velocidad media simplemente es el primer momento de la función de distribución de velocidades:

$$\begin{aligned}\langle \mathrm{v}_x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{v}_x f(\mathrm{v}_x) d\mathrm{v}_x \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{v}_x \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-m\mathrm{v}_x^2/2kT} d\mathrm{v}_x \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{v}_x e^{-m\mathrm{v}_x^2/2kT} d\mathrm{v}_x \\ &= 0\end{aligned}$$

La integral implica al producto de un factor impar (v_x) y otro par (exponencial) de forma que la integral sobre el dominio de v_x es igual a cero (en el Suplemento de Matemáticas se da una descripción adicional de las funciones impares y pares). El hecho de que el valor medio de v_x sea nulo refleja el carácter vectorial de la velocidad con igual probabilidad de que las moléculas se muevan en la dirección $+x$ o $-x$.

La cantidad $\langle \mathrm{v}_x^2 \rangle$ se determinó al principio:

$$\langle \mathrm{v}_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{v}_x^2 f(\mathrm{v}_x) d\nu_x = \frac{kT}{m} \quad (34.25)$$

Nótese que el valor promedio del segundo momento es mayor que cero, reflejando el hecho de que el cuadrado de la velocidad debe ser una cantidad positiva.

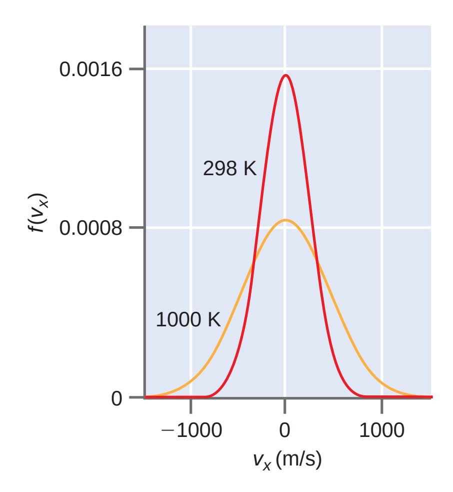


FIGURA 34.5
Distribuciones de velocidad unidimensional para Ar a 298 K (línea roja) y 1000 K (línea amarilla).

La Figura 34.5 presenta las funciones de distribución de velocidades unidimensional de Ar a dos temperaturas diferentes. Nótese cómo aumenta la anchura de la distribución con la temperatura, consistentemente con el aumento de la probabilidad de población de los estados de energía de traslación más elevados cuyas velocidades son mayores.

La Figura 34.6 presenta la distribución para Kr, Ar y Ne a 298 K. La distribución de velocidades es estrecha para el Kr y ancha para el Ne reflejando la dependencia de la masa de la distribución.

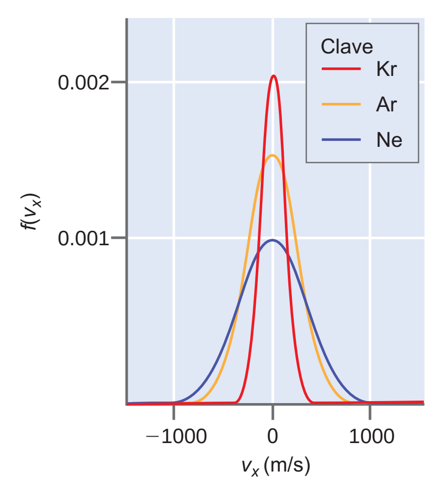


FIGURA 34.6
Distribuciones de velocidad para Kr (línea roja, masa molar = 83.8 g mol^{-1}), Ar (línea amarilla, masa molar = 39.9 g mol^{-1}) y Ne (línea azul, masa molar = 20.2 g mol^{-1}) a 298 K.

34.3 La distribución de Maxwell de la rapidez molecular

Con la distribución de velocidades unidimensional en la mano, se puede determinar la distribución tridimensional de la rapidez molecular. Primero, es importante reconocer que la rapidez no es un vector. La razón por la que nos ocupamos de la rapidez en contraposición a la velocidad es que las propiedades físicas de los gases dependen sólo de la rapidez de la partícula del gas, y no de la dirección del movimiento. Por tanto, en general sólo interesa la magnitud de la velocidad, o rapidez. La **rapidez de la partícula,** ν, está relacionada con las componentes cartesianas de la velocidad unidimensional somo sigue:

$$\nu = (\mathrm{v}_x^2 + \mathrm{v}_y^2 + \mathrm{v}_z^2)^{1/2} \tag{34.26}$$

Estamos interesados en determinar la distribución de rapidez de las partículas, $F(\nu)$, pero ¿cómo puede deducirse esta distribución usando las distribuciones de velocidad deducidas en la sección previa? Podemos conectar estos conceptos usando la interpretación geométrica de la velocidad, presentada en la Figura 34.7. La figura describe **el espacio de velocidades,** que se puede comprender en analogía con el espacio cartesiano con distancia lineal (x, y, z) reemplazando las distancias por las componentes cartesianas de la velocidad $(\mathrm{v}_x, \mathrm{v}_y, \mathrm{v}_z)$. La figura demuestra que la velocidad molecular **v**, se describe mediante un vector con coordenadas v_x, v_y, y v_z en el espacio de las velocidades cuya longitud es igual a la rapidez [Ecuación (34.26)].

La distribución de la rapidez de las partículas $F(\nu)$ se define en términos de las distribuciones de velocidad unidimensional según cada dirección [Ecuación (34.24)] como sigue:

$$\begin{aligned} F(\nu)d\nu &= f(\mathrm{v}_x)f(\mathrm{v}_y)f(\mathrm{v}_z)d\mathrm{v}_x d\mathrm{v}_y d\mathrm{v}_z \\ &= \left[\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-m\mathrm{v}_x^2/2kT}\right]\left[\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-m\mathrm{v}_y^2/2kT}\right] \\ &\quad \times \left[\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-m\mathrm{v}_z^2/2kT}\right] d\mathrm{v}_x d\mathrm{v}_y d\mathrm{v}_z \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{\left[-m(\mathrm{v}_x^2+\mathrm{v}_y^2+\mathrm{v}_z^2)\right]/2kT} d\mathrm{v}_x d\mathrm{v}_y d\mathrm{v}_z \end{aligned} \tag{34.27}$$

Nótese que en la Ecuación (34.27), la distribución de rapidez de interés se define con respecto a las componentes cartesianas de la velocidad; por tanto, los factores que implican a la velocidad necesitan expresarse en términos de la rapidez, para obtener $F(\nu)d\nu$. Esta transformación se consigue como sigue. Primero, el factor $d\mathrm{v}_x d\mathrm{v}_y d\mathrm{v}_z$ es un elemento infinitesimal de volumen en el espacio de las velocidades (Figura 34.7). De forma similar a la transformación de coordinadas cartesianas a coordenadas esféricas (*véase* Suplemento de Matemáticas), el elemento de volumen de velocidad se puede escribir como $4\pi\nu^2 d\nu$ después de la integración respecto a las variables angulares, quedando únicamente una dependencia en ν. Además, $\mathrm{v}_x^2 + \mathrm{v}_y^2 + \mathrm{v}_z^2$ del exponente de la Ecuación (34.27) se puede escribir como ν^2 [Ecuación (34.26)] de froma que

$$F(\nu)d\nu = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \nu^2 e^{-m\nu^2/2kT} d\nu \tag{34.28}$$

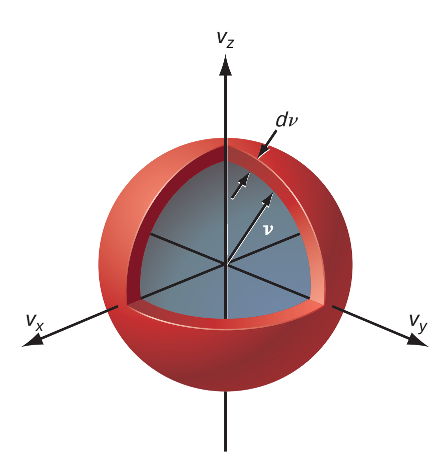


FIGURA 34.7
Ilustración del espacio de las velocidades. Las componentes cartesianas de la velocidad de las partículas, **v**, vienen dadas por v_x, v_y y v_z. La capa esférica representa un elemento de volumen diferencial del espacio de las velocidades, cuyo volumen es $4\pi\nu^2 d\nu$.

La Ecuación (34.23) se escribe en términos de la masa de una partícula individual de gas. Como la masa molar M es igual a $N_A \times m$, donde N_A es el número de Avogadro y m es la masa de la partícula, y $R = N_A \times k$, la Ecuación (34.28) se puede escribir en términos de M como sigue:

$$F(\nu)d\nu = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} \nu^2 e^{-M\nu^2/2RT} d\nu \tag{34.29}$$

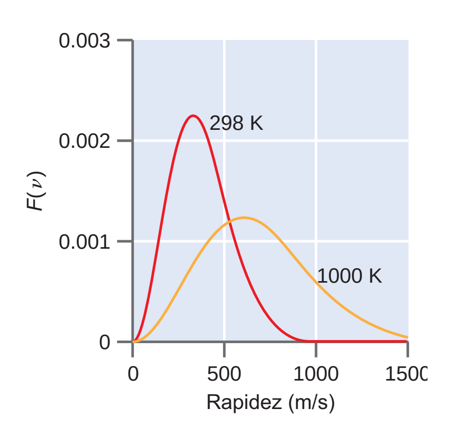


FIGURA 34.8
Distribuciones de la rapidez para Ar a 298 y 1000 K.

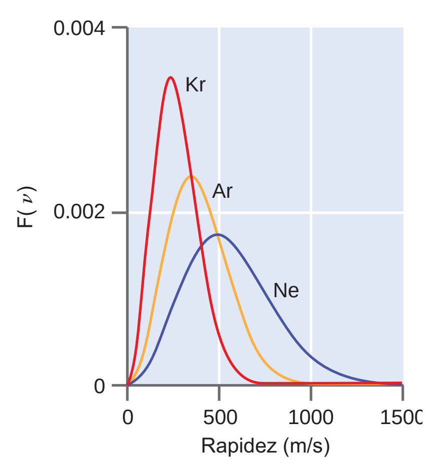


FIGURA 34.9
Distribuciones de la rapidez para el Ne (línea azul, masa molar = 20.2 g mol^{-1}), Ar (línea amarilla, masa molar = 39.9 g mol^{-1}) y Kr (línea roja, masa molar = 83.8 g mol^{-1}) a 298 K.

La **distribución de rapidez de Maxwell** está dada por las Ecuaciones (34.28) o (34.29) y representa la distribución de probabilidad de que una molécula tenga una rapidez entre ν y $\nu + d\nu$. La comparación de esta distribución con la distribución de velocidades unidimensionales de la Ecuación (34.24) revela muchas similaridades siendo la principal diferencia la dependencia con ν^2 que ahora aparece en el factor preexponencial de la Ecuación (34.29). Una segunda diferencia es el rango de la distribución. A diferencia de las componentes de la velocidad, donde los valores negativos son posibles ya que la partícula puede moverse en la dirección contraria con respecto a una coordenada dada, la rapidez de la partícula debe ser mayor que cero, de forma que la distribución va de cero hasta infinito.

La Figura 34.8 presenta las distribuciones de la rapidez de Maxwell para Ar a 298 y 1000 K e ilustra su dependencia con la temperatura. Nótese que a diferencia de la distribución de velocidades de la Ecuación (34.24), la distribución de la rapidez no es simétrica. Esto es debido a que el aumento inicial de la probabilidad se debe al factor ν^2 de las Ecuaciones (34.28) o (34.29), pero hacia valores mayores de rapidez la probabilidad decae exponencialmente. Segundo, conforme la temperatura crece, se hacen evidentes dos tendencias. El máximo de la distribución se desplaza a alta rapidez conforme la temperatura crece. Esto es de esperar porque un aumento de la temperatura corresponde a un incremento de la energía cinética y subsecuentemente un crecimiento de la rapidez de las partículas. Sin embargo, no es la distribución completa la que se desplaza simplemente hacia velocidades mayores. En lugar de ello, la curvatura de distribución cambia, con este comportamiento muy pronunciado en la parte de alta rapidez ya que un incremento de kT aumenta la probabilidad de ocupar los estados traslacionales de energía elevada.

La Figura 34.9 presenta una comparación de las distribuciones de rapidez de Ne, Ar y Kr, a 298 K. Los picos de la distribución de rapidez se desplazan hacia menores valores de la rapidez, conforme aumenta la masa atómica. Este comportamiento se debe a que la energía cinética media es 3/2 kT, una cantidad que sólo depende de la temperatura. Como la energía cinética es igual a 1/2 mv^2, un aumento de masa debe compensarse con una reducción de la raíz cuadrática media de la rapidez. Esta conducta se refleja en las distribuciones presentadas en la Figura 34.9.

Una de las primeras verificaciones experimentales detalladas de la ley de distribución de Maxwell la proporcionaron en 1955 Miller y Kusch [*Phys. Rev.* 99 (1955), 1314]. En la Figura 34.10 se presenta un esquema del aparato empleado en este estudio. Se usó un horno para crear un gas a temperatura conocida, y se practicó un orificio en una cara del horno a través de la cual podía emerger el gas. El chorro de moléculas de gas que escapaban del horno se dirigió a través de aperturas espaciales para crear un haz de partículas, que se dirigió hacia el selector de velocidad. Cambiando la rapidez rotacional de selector de velocidad, se varió la velocidad del gas requerida para pasar a través del cilindro. Entonces se mide el número de partículas de gas que pasan a través del cilindro en función de la rapidez rotacional para determinar la distribución de la rapidez del gas.

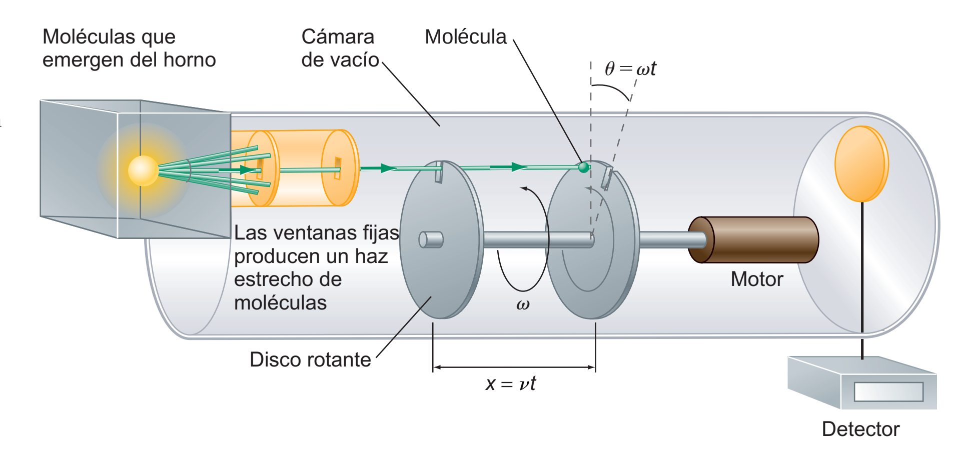


FIGURA 34.10
Esquema de un aparato experimental usado para verificar la distribución de rapidez de Maxwell. Las moléculas se emiten desde un horno y pasan a través de ventanas para producir un haz de moléculas. Este haz alcanza un selector de velocidad que consta de dos discos rotantes con ranuras en cada uno. Después de pasar el primer disco, las moléculas alcanzan el segundo que ha rotado un ángulo θ. Sólo las moléculas para las que la velocidad es igual a $\omega x/\theta$, donde ω es la velocidad angular del disco y x es la separación entre los discos, pasarán a través del segundo disco y alcanzarán el detector.

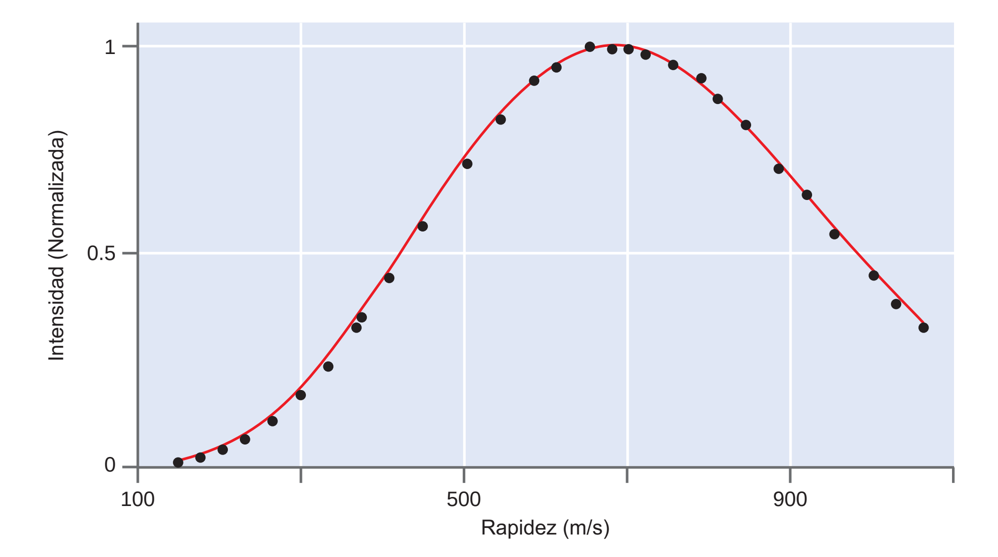


FIGURA 34.11 Distribución experimental de la rapidez de partículas para potasio gaseoso a 466 ± 2 K (círculos). La distribución Maxwelliana esperada se presenta como una línea roja y muestra un excelente acuerdo con el experimento.

Los resultados de este experimento para el potasio en un horno a una temperatura de 466 ± 2 K se presentan en la Figura 34.11. La comparación entre el número de partículas con una cierta rapidez medida experimentalmente y a la predicción teórica de una distribución Maxwelliana es excelente. Animamos lector interesado a leer el artículo original de Miller y Kusch para una presentación más completa de este elegante experimento.

34.4 Valores comparativos de la distribución de rapidez: ν_{med}, ν_{mp} y ν_{rms}

La distribución de rapidez de Maxwell describe la probabilidad de observar una partícula en un rango de rapidez; sin embargo a menudo se requiere el conocimiento de la distribución entera cuando se comparan las propiedades de los gases. En lugar de ello, a menudo son más útiles las cantidades representativas de esta distribución al indicar cómo cambia la distribución en función de la masa o la temperatura. Por ejemplo, en la Figura 34.9 está claro que las distribuciones de rapidez del Ne, Ar y Kr son diferentes, pero ¿se pueden describir estas diferencias sin representar la distribución entera? Sería mucho más conveniente comparar sólo ciertas medidas de la distribución, tales como la rapidez a la que la distribución es maxima o la rapidez media.

El primer valor comparativo que consideramos es la **rapidez más probable** o ν_{mp}, que es igual a la rapidez a la que $F(\nu)$ tiene el máximo. Esta cantidad se determina calculando la derivada de $F(\nu)$ con respecto a la rapidez:

$$\frac{dF(\nu)}{d\nu} = \frac{d}{d\nu}\left(4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\nu^2 e^{-m\nu^2/2kT}\right)$$

$$= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\frac{d}{d\nu}(\nu^2 e^{-m\nu^2/2kT})$$

$$= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-m\nu^2/2kT}\left[2\nu - \frac{m\nu^3}{kT}\right]$$

La rapidez más probable es la rapidez para la que $dF(\nu)/d\nu$ es igual a cero, que se dará cuando el factor contenido en el corchete de la ecuación precedente sea igual a cero. En tal caso, ν_{mp} está dada por

$$2\nu_{mp} - \frac{m\nu_{mp}^3}{kT} = 0$$

$$\nu_{mp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \tag{34.30}$$

PROBLEMA EJEMPLO 34.2

¿Cuál es la rapidez más probable de Ne y Kr a 298 K?

Solución

Primero, ν_{mp} para Ne se determina fácilmente usando la Ecuación (34.30):

$$\nu_{mp} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2(8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1})298 \text{ K}}{0.020 \text{ kg mol}^{-1}}} = 498 \text{ m s}^{-1}$$

La correspondiente ν_{mp} para el Kr se puede determinar de la misma forma, o en referencia a Ne como sigue:

$$\frac{(\nu_{mp})_{Kr}}{(\nu_{mp})_{Ne}} = \sqrt{\frac{M_{Ne}}{M_{Kr}}} = \sqrt{\frac{0.020 \text{ kg mol}^{-1}}{0.083 \text{ kg mol}^{-1}}} = 0.491$$

Con este resultado, ν_{mp} del Kr se determina fácilmente:

$$(\nu_{mp})_{Kr} = 0.491(\nu_{mp})_{Ne} = 244 \text{ m s}^{-1}$$

A efectos comparativos, la rapidez del sonido en aire seco a 298 K es 346 m/s y una línea aérea comercial típica viaja a cerca de 500 millas/hora o 224 m/s.

La **rapidez media** se puede determinar usando la distribución de rapidez de Maxwell y la definición de valor medio proporcionada en el Capítulo 30:

$$\begin{aligned}
\nu_{med} = \langle \nu \rangle &= \int_0^\infty \nu F(\nu) d\nu \\
&= \int_0^\infty \nu \left(4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \nu^2 e^{-m\nu^2/2kT} \right) d\nu \\
&= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty \nu^3 e^{-m\nu^2/2kT} d\nu \\
&= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{1}{2} \left(\frac{2kT}{m} \right)^2
\end{aligned}$$

$$\nu_{med} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \tag{34.31}$$

En el Suplemento de matemáticas se da una solución a la integral de la Ecuación (34.31).

La cantidad final a comparar es la **raíz de la rapidez cuadrática media** o ν_{rms}. Esta cantidad es igual a $[\langle \nu^2 \rangle]^{1/2}$ o simplemente la raiz cuadrada del segundo momento de la distribución:

$$\nu_{rms} = \left[\langle \nu^2 \rangle \right]^{1/2} = \left(\frac{3kT}{m} \right)^{1/2} = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2} \tag{34.32}$$



34.1 Valores de referencia para las distribuciones de rapidez de partículas de gas.

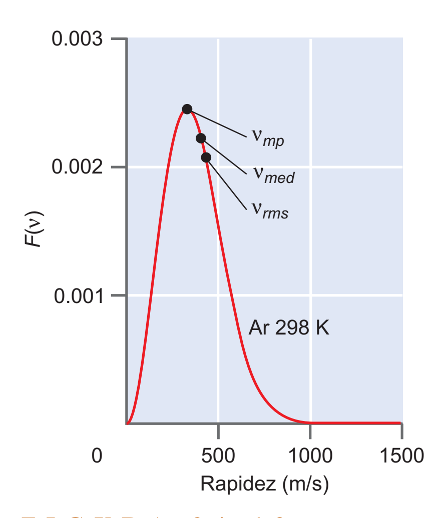


FIGURA 34.12
Comparación entre v_{mp}, v_{med} y v_{rms} para Ar a 298 K.

Nótese que la Ecuación (34.32) es igual a la predicción de la teoría cinética de los gases dada por la Ecuación (34.10). Las posiciones de v_{mp}, v_{med} y v_{rms} relativas a la distribución de rapidez para el Ar a 298 K se presentan en la Figura 34.12. La comparación de las Ecucaciones (34.30), (34.31) y (34.32) revela que las únicas diferencias entre los valores son las constantes, lo que se pone de manifiesto cuando se consideran las relaciones entre esas cantidades. Específicamente, $v_{rms}/v_{mp} = (3/2)^{1/2}$ y $v_{med}/v_{mp} = (4/\pi)^{1/2}$ de forma que $v_{rms} > v_{med} > v_{mp}$. Nótese también que los tres **valores de referencia** muestran la misma dependencia con T y con la masa de las partículas: aumentan con la raíz cuadrada de T y decrecen con la raíz cuadrada de M.

PROBLEMA EJEMPLO 34.3

Determine v_{mp}, v_{med}, y v_{rms} para Ar a 298 K.

Solución

Usando las Ecuaciones (34.30), (34.31), y (34.32), los valores de rapidez de referencia son los siguientes:

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})}{0.040 \text{ kg mol}^{-1}}} = 352 \text{ m s}^{-1}$$

$$v_{med} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})}{\pi(0.040 \text{ kg mol}^{-1})}} = 397 \text{ m s}^{-1}$$

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})}{0.040 \text{ kg mol}^{-1}}} = 432 \text{ m s}^{-1}$$

34.5 Efusión de un gas

Como se describió anteriormente, los experimentos que verificaron la precisión de la distribución de rapidez de Maxwell se llevaron a cabo usando el escape de un gas a través de una apertura en la pared del horno que lo contenía (*véase* la Figura 34.10). En esta técnica, el gas confinado en la caja está a una presión finita y separado del vacío por una pared fina del horno que presenta una abertura. La presión del gas y el tamaño de la abertura es tal que las moléculas no sufren colisiones cuando pasan a través o cerca de la misma. El proceso en el que un gas pasa a través de una abertura en estas condiciones se denomina **efusión** y se emplea para producir un "haz" de patículas de gas. Por ejemplo, esta técnica se usa para crear haces atómicos o moleculares que pueden colisionar con haces de otras moléculas para estudiar la dinámica de las reacciones químicas.

La velocidad a la que escapan las partículas de gas a través de la abertura de un área dada se puede relacionar con la velocidad a la que las partículas golpean un área de la cara de la caja u horno. Para deducir la velocidad de efusión del gas, procedemos de forma análoga a la usada en la Sección 34.1 para deducir la presión. Sea dN_c el número de partículas que golpean la pared del recipiente. La velocidad de colisión, dN_c/dt es el número de colisiones con la pared por unidad de tiempo. Esta cantidad será proporcional al área golpeada, A. Además, la velocidad colisional dependerá de la velocidad de las partículas de modo que de un aumento de velocidad resultará un aumento de la velocidad de las colisiones. Finalmente, la velocidad de colisión será directamente proporcional a la densidad de partículas, $\tilde{N}$, definida como el número de partículas por unidad de volumen. Teniendo en cuenta estas tres ideas, podemos escribir

$$\frac{dN_c}{dt} = \tilde{N}A\int_0^\infty v_x f(v_x)dv_x \qquad (34.33)$$

La integral de la Ecuación (34.33) es simplemente la velocidad promedio de las partículas en la dirección que resulta en la colisión con el área de interés (tomando la dirección x positiva con los correspondientes límites de integración desde cero a infinito positivo). Evaluando esta integral da lugar a la siguiente expresión para la velocidad de colisión:

$$\frac{dN_c}{dt} = \tilde{N}A\int_0^\infty v_x \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x$$

$$= \tilde{N}A\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_0^\infty v_x e^{-mv_x^2/2kT} dv_x$$

$$= \tilde{N}A\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\left(\frac{kT}{m}\right)$$

$$= \tilde{N}A\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}$$

$$\frac{dN_c}{dt} = \tilde{N}A\frac{1}{4}\nu_{med} \tag{34.34}$$

En el paso final, se ha usado la definición de rapidez promedio, ν_{med}, proporcionada por la Ecuación (34.31). El **flujo de colisiones,** Z_c, se define como el número de colisiones por unidad de área. Esta cantidad es igual a la velocidad de colisiones entre el área de interés, A:

$$Z_c = \frac{dN_c/dt}{A} = \frac{1}{4}\tilde{N}\nu_{med} \tag{34.35}$$

A veces es más conveniente expresar el flujo de colisiones en términos de la presión del gas. Esto se consigue reescribiendo $\tilde{N}$ como sigue:

$$\tilde{N} = \frac{N}{V} = \frac{nN_a}{V} = \frac{P}{kT} \tag{34.36}$$

Con esta definición de $\tilde{N}$, Z_c llega a ser

$$Z_c = \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} = \frac{PN_A}{(2\pi MRT)^{1/2}} \tag{34.37}$$

donde m es la masa de la partícula (en kilogramos) y M es la masa molar (en kg mol^{-1}). La evaluación de la expresión precedente requiere una atención cuidadosa de las unidades, como se ilustra en el Problema Ejemplo 34.4.

PROBLEMA EJEMPLO 34.4

¿Cuántas colisiones por segundo tienen lugar en la pared de un recipiente de 1 cm^2 para una colección de partículas de Ar a 1 atm y 298 K?

Solución

Usando la Ecuación (34.37):

$$Z_c = \frac{PN_A}{(2\pi MRT)^{1/2}} = \frac{(1.01325\times10^5\,\text{Pa})(6.022\times10^{23}\,\text{mol}^{-1})}{(2\pi(0.040\text{ kg mol}^{-1})(8.314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1})(298\text{ K})^{1/2})}$$
$$= 2.45\times10^{27}\,\text{m}^{-2}\ \text{s}^{-1}$$

Nótese que la presión está en unidades de Pa (kg m^{-1} s^{-2}) con lo que se obtienen las unidades apropiadas para Z_c. Entonces, multiplicando el flujo de colisiones por el área de interés se obtiene la velocidad de colisiones:

$$\frac{dN_c}{dt} = Z_cA = (2.45\times10^{27}\,\text{m}^{-2}\ \text{s}^{-1})(10^{-4}\,\text{m}^2) = 2.45\times10^{23}\ \text{s}^{-1}$$

Esta cantidad representa el número de colisiones por segundo en una sección de la pared del recipiente que tiene un área de 1 cm^2. Esta cantidad es grande y demuestra el número sustancial de colisiones que tienen lugar en un recipiente para un gas en condiciones estándares de temperatura y presión.

La efusión produce un decrecimiento de la presión del gas en función del tiempo. El cambio de presión está relacionado con el cambio del número de partículas del recipiente, N, como sigue:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{NkT}{V}\right) = \frac{kT}{V}\frac{dN}{dt} \tag{34.38}$$

La cantidad dN/dt se puede relacionar con la velocidad de colisiones [Ecuación (34.37)] reconociendo lo siguiente: primero, si el espacio fuera del recipiente está a una presión significativamente más baja que el recipiente y escapa una partícula del recipiente, no retornará. Segundo, cada colisión corresponde a una partícula que golpea el área de la abertura, de forma que el número de colisiones con el área de la abertura es igual al número de moléculas perdidas, resultando que $N_c = N$ en la Ecuación (34.35) y

$$\frac{dN}{dt} = -Z_c A = \frac{-PA}{(2\pi mkT)^{1/2}}$$

donde el signo negativo es consistente con que el número de partículas del recipiente decrecerá conforme la efusión procede. Sustituyendo el resultado precedente en la Ecuación (34.38), el cambio de presión en función del tiempo es

$$\frac{dP}{dt} = \frac{kT}{V}\left(\frac{-PA}{(2\pi mkT)^{1/2}}\right) \tag{34.39}$$

La integración de la Ecuación (34.39) da lugar a la siguiente expresión para la presión del recipiente en función del tiempo:

$$P = P_0 \exp\left[-\frac{At}{V}\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}\right] \tag{34.40}$$

En la Ecuación (34.40), P_0 es la presión inicial del recipiente. Este resultado demuestra que la efusión produce un decrecimiento exponencial de la presión del recipiente en función del tiempo.

PROBLEMA EJEMPLO 34.5

A un recipiente de 1L lleno de Ar a 298 K y a una presión inicial de 1.00×10^{-2} atm se le permite una efusión a través de una abertura que tiene un área de 0.01 μm^2. ¿Se reducirá significativamente la presión dentro del recipiente después de 1 hora de efusión?

Solución

En la evaluación de la Ecuación (34.40) es más fácil primeramente determinar el factor exponencial y entonces calcular la presión:

$$\frac{At}{V}\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} = \frac{10^{-14}\ \text{m}^2(3600\ \text{s})}{10^{-3}\ \text{m}^3}\left(\frac{1.38\times10^{-23}\ \text{J K}^{-1}(298\ \text{K})}{2\pi\left(\frac{0.040\ \text{kg mol}^{-1}}{N_A}\right)}\right)^{1/2}$$

$$= 3.60\times10^{-8}\ \text{s m}^{-1}(99.3\ \text{m s}^{-1}) = 3.57\times10^{-6}$$

La presión después de 1 hora de efusión, por tanto, es

$$P = P_0 e^{-3.57\times10^{-6}} = (0.01\ \text{atm})e^{-3.57\times10^{-6}} \approx 0.01\ \text{atm}$$

Dado el gran volumen del recipiente y la relativamente pequeña abertura a través de la cual ocurre la efusión, la presión en el interior del contenedor no se altera esencialmente.

34.6 Colisiones moleculares

La teoría cinética también se puede usar para determinar la frecuencia de las colisiones entre partículas gaseosas. Recordemos que una de la primeras ideas subyacentes a la teoría cinética es que la distancia entre las partículas gaseosas es mucho mayor en promedio que el volumen real de las partículas. Sin embargo, las partículas se trasladan a través del espacio colisionando entre sí. ¿Qué papel juegan las interacciones intermoleculares a las colisiones? Como se discutió en el Capítulo 7, en un gas a alta presión las fuerzas intermoleculares son sustanciales. Incluso a baja presión, las fuerzas intermoleculares deben ser relevantes durante las colisiones. El modelado de las colisiones incluyendo las interacciones intermoleculares está más allá de las pretensiones de este texto. En su lugar, adoptamos un punto de vista límite de las colisiones en el que tratamos a las partículas como esferas rígidas. Las bolas de billar son un ejemplo excelente de esferas rígidas. Las colisiones tienen lugar cuando dos bolas de billar intentan ocupar la misma región del espacio, y esta es la única vez en que las partículas interactúan. Veremos en los capítulos siguientes que evaluar la frecuencia de las colisiones moleculares es importante para describir una variedad de fenómenos químicos, incluyendo las velocidades de las reacciones químicas.

¿Cúan frecuentes son las colisiones moleculares? Para responder a esta pregunta, supongamos que la partícula de interés se mueve y que todas las demás moléculas están quietas (en breve relajaremos esta suposición). En esta descripción, la partícula de interés barre un volumen cilíndrico, lo que determina el número de colisiones que la partícula sufre por unidad de tiempo. En la Figura 34.13 se describe este cilindro. Las colisiones tienen lugar entre la partícula de interés y las demás partículas que están posicionadas en el cilindro. El área de la base del cilindro de colisiones o **área de colisión,** σ, es dependiente del radio de las partículas de gas, r, del siguiente modo:

$$\sigma = \pi(r_1 + r_2)^2 \tag{34.41}$$

Los subíndices 1 y 2 de la Ecuación (34.41) denotan a la pareja de partículas que colisionan, que pueden ser o no de la misma especie. La longitud del cilindro está dada por el producto del intervalo de tiempo (dt) y ν_{med}, la velocidad media de la molécula. Por tanto, el volumen del cilindro total es igual a $\sigma\nu_{med}(dt)$ como se describe en la Figura 34.13.

Esta deducción del volumen del cilindro no es exactamente correcta, debido a que las otras moléculas no están estacionarias. Para incorporar el movimiento de las demás moléculas en la deducción, vamos a introducir el concepto de **velocidad efectiva.** Para ilustrar este concepto, imagine dos partículas moviéndose con la rapidez media descrita en la Figura 34.14. La rapidez efectiva a la que se aproximan las dos partículas es dependiente de la dirección relativa del movimiento de las partículas. El primer caso descrito en la figura es el de dos partículas que viajan en la misma dirección, de modo que $\langle \nu_{12} \rangle = \langle \nu_1 \rangle - \langle \nu_2 \rangle$. Si las partículas fueran idénticas, la rapidez efectiva sería cero, ya que las moléculas viajarían con una separación constante y nunca colisionarían. El caso

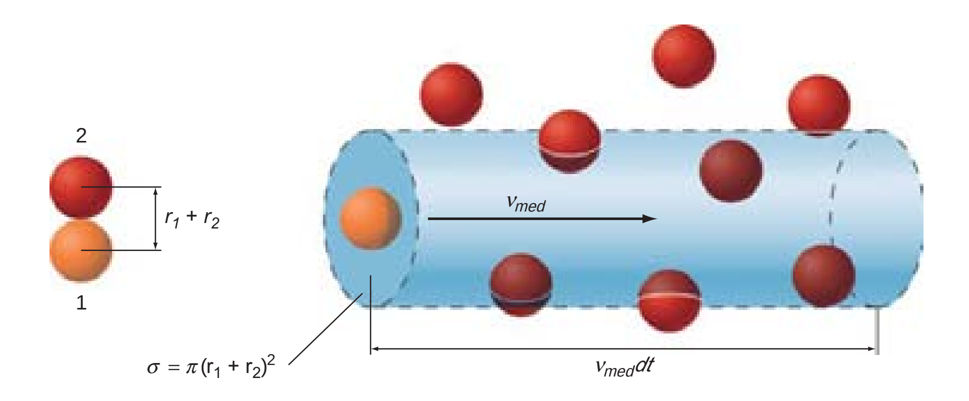


FIGURA 34.13
Esquema del proceso de colisiones de esferas rígidas.

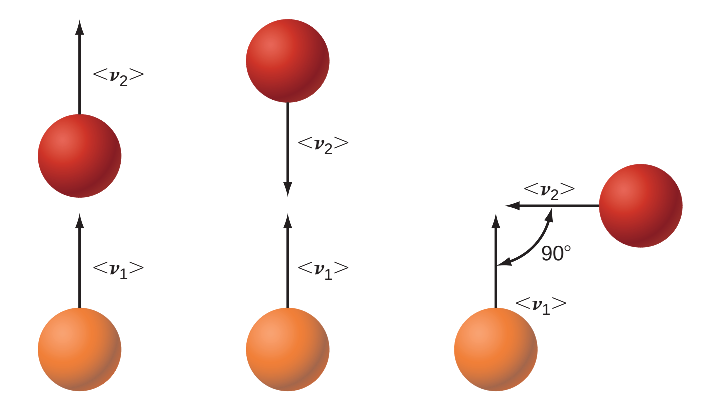


FIGURA 34.14
Descripción de la rapidez efectiva en una colisión de dos partículas.

opuesto se describe en el centro de la figura, donde las partículas viajan en sentidos contrarios y la rapidez efectiva es $\langle v_1\rangle + \langle v_2\rangle$. Si las partículas fueran idénticas, entonces $\langle v_{12}\rangle = 2\langle v_1\rangle$.

Una deducción completa de la rapidez efectiva es complicada y de una forma intuitiva resulta lo que describe el tercer caso de la Figura 34.14. En este tercer caso, el ángulo medio de aproximación es 90° y, usando el teorema de Pitágoras, la rapidez efectiva es igual a

$$\langle v_{12}\rangle = (\langle v_1\rangle^2 + \langle v_2\rangle^2)^{1/2} = \left[\left(\frac{8kT}{\pi m_1}\right) + \left(\frac{8kT}{\pi m_2}\right)\right]^{1/2} \tag{34.42}$$

$$= \left[\frac{8kT}{\pi}\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)\right]^{1/2}$$

$$= \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2}$$

donde

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Con la rapidez efectiva definida en la Ecuación (34.42), definimos ahora el volumen del cilindro de colisiones. El número de parejas que colisionan en el cilindro es igual al producto de la densidad en número de partículas de la especie 2 (N_2/V) y el volumen del cilindro, $V_{cil} = \sigma v_{med} dt$ (Figura 34.13). Definimos la **frecuencia de colisión de una partícula,** z_{12}, como el número de colisiones que sufre una molécula individual (denotada por el subíndice 1) con las demás parejas de colisión (denotadas por el subíndice 2) por unidad de tiempo (dt). Esta cantidad es igual al número de parejas que colisionan divididas por dt:

$$z_{12} = \frac{N_2}{V}\left(\frac{V_{cil}}{dt}\right) = \frac{N_2}{V}\left(\frac{\sigma v_{med} dt}{dt}\right) = \frac{N_2}{V}\sigma\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \tag{34.43}$$

Si el gas está compuesto por un sólo tipo de partículas, $\mu = m_1/2$ y la Ecuación (34.43) es

$$z_{11} = \frac{N_1}{V}\sigma\sqrt{2}\left(\frac{8kT}{\pi m_1}\right)^{1/2} = \frac{P_1 N_A}{RT}\sigma\sqrt{2}\left(\frac{8RT}{\pi M_1}\right)^{1/2} \tag{34.44}$$

La **frecuencia de colisiones total** se define como el número total de colisiones que tienen lugar entre todas las partículas de gas. La frecuencia de colisiones total para una colección de dos tipos de moléculas de gas, Z_{12}, está dada por z_{12} veces la densidad en número de la especie 1:

$$Z_{12} = \frac{N_1}{V} z_{12} = \frac{N_1}{V}\frac{N_2}{V}\sigma\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} = \left(\frac{P_1 N_A}{RT}\right)\left(\frac{P_2 N_A}{RT}\right)\sigma\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \quad (34.45)$$

Las unidades de Z_{12} son colisiones por metro cúbico, o número de colisiones por unidad de volumen. La correspondiente frecuencia de colisiones de un gas que consta sólo de un tipo de partículas, es

$$Z_{11} = \frac{1}{2}\frac{N_1}{V} z_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{N_1}{V}\right)^2 \sigma\left(\frac{8kT}{\pi m_1}\right)^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{P_1 N_A}{RT}\right)^2 \sigma\left(\frac{8RT}{\pi M_1}\right)^{1/2} \quad (34.46)$$

El factor 1/2 que aparece en la Ecuación (34.46) asegura que cada colisión se cuenta solamente una vez. La evaluación de las Ecuaciones (34.43) a (34.46) requiere el conocimiento de las secciones eficaces de colisión que a su vez dependen de los radios de las esferas rígidas efectivas. Como veremos en el próximo capítulo, estos valores se pueden determinar midiendo varias propiedades del gas. La Tabla 34.1 proporciona los radios de las esferas rígidas de una variedad de gases comunes determinados a partir de medidas experimentales. Generalmente, para gases monoatómicos y moléculas pequeñas los radios son del orden de 0.2 nm.

TABLA 34.1 Parámetros de colisión de varios gases

Especie	r (nm)	σ (nm^2)
He	0.13	0.21
Ne	0.14	0.24
Ar	0.17	0.36
Kr	0.20	0.52
N_2	0.19	0.43
O_2	0.18	0.40
CO_2	0.20	0.52

PROBLEMA EJEMPLO 34.6

¿Cuál es z_{11} para CO_2 a 298 K y 1 atm?

Solución

La cuestión pregunta por la frecuencia de colisión de una única partícula de CO_2. Usando la Ecuación (34.44) y la sección eficaz de colisión proporcionada en la Tabla 34.1, obtenemos

$$\begin{aligned} z_{CO_2} &= \frac{P_{CO_2} N_A}{RT}\sigma\sqrt{2}\left(\frac{8RT}{\pi M_{CO_2}}\right)^{1/2} \\ &= \frac{101{,}325\ \text{Pa}(6.022\times10^{23}\ \text{mol}^{-1})}{8.314\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}(298\ \text{K})}(5.2\times10^{-19}\ \text{m}^2)\sqrt{2} \\ &\quad\times\left(\frac{8(8.314\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})(298\ \text{K})}{\pi(0.044\ \text{kg mol}^{-1})}\right)^{1/2} \\ &= 6.86\times10^{9}\ \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

Este cálculo demuestra que una única molécula de CO_2 sufre aproximadamente ¡7 billones de colisiones por segundo en condiciones de temperatura y presión estándar! La inversa de la frecuencia de colisión corresponde al tiempo entre colisiones moleculares consecutivas que es aproximadamente 150 picosegundos (1 ps = 10^{-12} s).

PROBLEMA EJEMPLO 34.7

¿Cuál es la frecuencia de colisión total (Z_{ArKr}) a 298 K para una mezcla de Ar y Kr confinada en un recipiente de 1cm^3 con presiones parciales de 360 Torr de Ar y 400 Torr de Kr?

Solución

La evaluación de la Ecuación (34.45) se lleva a cabo mejor evaluando separadamente cada factor de la ecuación y combinando entonces los factores para calcular la frecuencia de colisiones total como sigue:

$$\left(\frac{P_{Ar}N_A}{RT}\right) = \left(\frac{47{,}996 \text{ Pa}(6.022\times10^{23} \text{ mol}^{-1})}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}(298 \text{ K})}\right) = 1.17\times10^{25}\,\text{m}^{-3}$$

$$\left(\frac{P_{Kr}N_A}{RT}\right) = \left(\frac{53{,}328 \text{ Pa}(6.022\times10^{23} \text{ mol}^{-1})}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}(298 \text{ K})}\right) = 1.29\times10^{25}\,\text{m}^{-3}$$

$$\sigma = \pi(r_{Ar} + r_{Kr})^2 = \pi(0.17 \text{ nm} + 0.20 \text{ nm})^2 = 4.30 \text{ nm}^2 = 4.30\times10^{-18}\,\text{m}^2$$

$$\mu = \frac{m_{Ar}m_{Kr}}{m_{Ar}+m_{Kr}} = \frac{(0.040 \text{ kg mol}^{-1})(0.084 \text{ kg mol}^{-1})}{(0.040 \text{ kg mol}^{-1}) + (0.084 \text{ kg mol}^{-1})} \times \frac{1}{N_A} = 4.48\times10^{-26}\,\text{kg}$$

$$\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} = \left(\frac{8(1.38\times10^{-23}\,\text{J K}^{-1})(298 \text{ K})}{\pi(4.48\times10^{-26}\,\text{kg})}\right)^{1/2} = 484 \text{ m s}^{-1}$$

$$\begin{aligned} Z_{ArKr} &= \left(\frac{P_{Ar}N_A}{RT}\right)\left(\frac{P_{Kr}N_A}{RT}\right)\sigma\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \\ &= (1.17\times10^{25}\,\text{m}^{-3})(1.29\times10^{25}\,\text{m}^{-3})(4.30\times10^{-18} \text{ m}^2)(484 \text{ m s}^{-1}) \\ &= 3.14\times10^{35} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1} = 3.14\times10^{32} \text{ L}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

La comparación entre los dos últimos problemas ejemplo revela que la frecuencia de colisión total (Z_{12}) generalmente es mucho mayor que la frecuencia de colisión de una molécula individual (z_{12}). La frecuencia de colisión total tiene lugar en una colección de partículas de gas (consistente con las unidades de volumen inverso); por tanto, es de esperar la magnitud de este valor en relación a la frecuencia de colisión de una única partícula.

34.7 Recorrido libre medio

El **recorrido libre medio** se define como la distancia media que viaja una partícula de un gas entre colisiones sucesivas. En un intervalo de tiempo dado, dt, la distancia que una partícula viaja es igual a $\nu_{med}dt$ donde ν_{med} es la rapidez media de la partícula. Además, el número de colisiones que sufre la partícula viene dado por $(z_{11} + z_{12})dt$, donde se incluyen las frecuencias de cualquier tipo de colisión en la mezcla binaria. Dadas estas cantidades, el recorrido libre medio, λ, está dado por la distancia media viajada dividida por el número de colisiones:

$$\lambda = \frac{\nu_{med}dt}{(z_{11}+z_{12})dt} = \frac{\nu_{med}}{(z_{11}+z_{12})} \tag{34.47}$$

Si nuestra discusión se limita a un gas con un único tipo de partículas, $N_2 = 0$ resultando $z_{12} = 0$ y el recorrido libre medio es

$$\lambda = \frac{\nu_{med}}{z_{11}} = \frac{\nu_{med}}{\left(\frac{N_1}{V}\right)\sqrt{2}\sigma\nu_{med}} = \left(\frac{RT}{P_1N_A}\right)\frac{1}{\sqrt{2}\sigma} \tag{34.48}$$

La Ecuación (34.48) demuestra que el recorrido libre medio disminuye si la presión o la sección eficaz de colisión de la partícula aumentan. Este comportamiento tiene un significado

intuitivo. Conforme aumente la densidad de partículas (es decir, conforme la presión aumente), esperamos que la partícula recorra una distancia menor entre colisiones. También, conforme aumente el tamaño de la partícula es de esperar que la probabilidad de colisiones aumente, reduciendo, por tanto, el recorrido libre medio.

¿Qué nos dice el recorrido libre medio acerca de la escala de longitud de los eventos colisionales en relación con el tamaño molecular? Recordemos que una de las suposiciones de la teoría cinética es que la distancia entre las partículas es grande comparada con sus tamaños. ¿Es consistente el recorrido libre medio con esta suposición? Para responder a esta cuestión, volvemos al primer ejemplo proporcionado en este capítulo, Ar a una presión de 1 atm y temperatura de 298 K, para el que el recorrido libre medio es

$$\begin{aligned}\lambda_{Ar} &= \left(\frac{RT}{P_{Ar}N_A}\right)\frac{1}{\sqrt{2}\sigma} \\ &= \left(\frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1})(298 \text{ K})}{(101,325 \text{ Pa})(6.022\times10^{23}\text{ mol}^{-1})}\right)\frac{1}{\sqrt{2}(3.6\times10^{-19}\text{ m}^2)} \\ &= 7.98\times10^{-8}\text{ m} \approx 80 \text{ nm}\end{aligned}$$

Comparado con el diámetro de 0.29 nm de Ar, el recorrido libre medio demuestra que un átomo de Ar viaja entre colisiones una distancia media igual a ~275 veces su diámetro. Esta diferencia en las escalas de longitud es consistente con las suposiciones de la teoría cinética. Para profundizar el comportamiento de una colección de partículas gaseosas, como se indica en el Problema ejemplo 34.6, se puede usar la frecuencia de colisiones para determinar la escala de tiempo entre colisiones, como sigue:

$$\frac{1}{z_{11}} = \frac{\lambda}{v_{med}} = \frac{7.98\times10^{-8}\text{ m}}{397\text{ m s}^{-1}} = 2.01\times10^{-10}\text{ s}$$

Un picosegundo es igual a 10^{-12} s; por tanto, un átomo de Ar individual sufre en promedio, una colisión cada 200 ps. Como discutiremos en capítulos siguientes, propiedades tales como la frecuencia colisional y el recorrido libre medio son importantes para describir las propiedades de transporte de los gases y la dinámica de las reacciones químicas. La descripción física del movimiento de las partículas de gas esbozada aquí es crítica para la comprensión de estos importantes aspectos de la Química Física.

Para lecturas adicionales

Castellan, G. W., *Physical Chemistry,* 3rd ed. Addison Wesley, Reading, MA, 1983.

Hirschfelder, J. O., C. F. Curtiss, and R. B. Bird, *The Molecular Theory of Gases and Liquids.* Wiley, New York, 1954.

Liboff, R. L., *Kinetic Theory: Classical, Quantum, and Relativistic Descriptions.* Springer, New York, 2003.

McQuarrie, D., *Statistical Mechanics*. Harper & Row, New York, 1973.

Vocabulario

colisión elástica
área de colisión
distribución de velocidades de Maxwell
distribución de velocidades de Maxwell–Boltzmann
efusión
espacio de velocidades
flujo de colisión
frecuencia colisional total
frecuencia de colisión de partículas
función de distribución de velocidad
ley del gas ideal
raíz de la rapidez cuadrática media
raíz de la velocidad cuadrática media
rapidez de una partícula
recorrido libre medio
teoría cinética de gases
valor de referencia
velocidad efectiva
velocidad más probable
velocidad media

Cuestiones sobre conceptos

Q34.1 ¿Por qué se usa la probabilidad para describir la velocidad y la rapidez de las moléculas de gas?

Q34.2 Describa la presión usando la teoría cinética de gases. ¿Por qué en esta teoría se espera que la presión dependa del inverso del volumen?

Q34.3 ¿Cuáles son las suposiciones inherentes acerca de las interacciones de las partículas de gas en la teoría cinética de gases?

Q34.4 Proporcione una explicación física de por qué la distribución de rapidez de Maxwell tiende a cero para rapidez elevada. ¿Por qué es $f(\nu) = 0$ si $\nu = 0$?

Q34.5 ¿Cómo es la comparación de la distribución de rapidez de Maxwell de He y Kr si estuvieran a la misma temperatura?

Q34.6 ¿Cómo varía la rapidez media de una colección de partículas de gas con la masa de las partículas y con la temperatura?

Q34.7 ¿Depende la energía cinética media de la masa de la partíicula?

Q34.8 ¿Por qué depende el recorrido libre medio de σ^2 ? ¿Un aumento de $\tilde{N}$ aumentará o disminuirá el recorrido libre medio?

Q34.9 ¿Cuál es la escala de longitud típica de un diámetro molecular?

Q34.10 ¿Cuál es la diferencia entre z_{11} y z_{12}?

Q34.11 Defina el recorrido libre medio. ¿Cómo varía esta cantidad con la densidad en número el diámetro de la partícula y la rapidez promedio de la partícula?

Problemas

P34.1 Considere una colección de partículas de gas confinadas a trasladarse en dos dimensiones (por ejemplo, una molécula de gas sobre una superficie). Deduzca la distribución de rapidez de Maxwell para dicho gas.

P34.2 Determine ν_{mp}, ν_{med} y ν_{rms} para las siguientes especies a 298 K:

a. Ne
b. Kr
c. CH_4
d. C_6H_6
e. C_{60}

P34.3 Calcule ν_{mp}, ν_{med} y ν_{rms} para O_2 a 300 y 500 K. ¿Cómo cambiaría la respuesta para H_2?

P34.4 Compare la rapidez medio y la energía cinética promedio del O_2 con la de CCl_4 a 298 K.

P34.5

a. ¿Cuál es el tiempo requerido para que una molécula de H_2 viaje 1 m a 298 K y 1 atm?

b. ¿Cuánto más tarda en recorrer 1 m por término medio una molécula de N_2con relación a H_2 en idénticas condiciones?

c. (Provocador) ¿Qué fracción de las partículas de N_2 requerirán más del tiempo medio para viajar 1 m? La respuesta a esta a esta cuestión requiere evaluar una integral definida de la distribución de velocidad, lo que requiere usar métodos numéricos tales como la regla de Simpson.

P34.6 Cómo se ha mencionado en la Sección 34.3, las únicas diferencias entre estas cantidades ν_{mp}, ν_{med} y ν_{rms} son constantes.

a. Deducir las expresiones de ν_{med} y ν_{rms} relativas a ν_{mp} proporcionadas en el texto.

b. Su resultado de la parte (a) implicará cantidades que son independientes de las cantidades del gas específico, tales como la masa o la temperatura. Por tanto, es posible construir una curva de distribución de rapidez "genérica" en unidades de ν/ν_{mp}. Transforme la distribución de Maxwell en la correspondiente expresión que implique a la rapidez reducida.

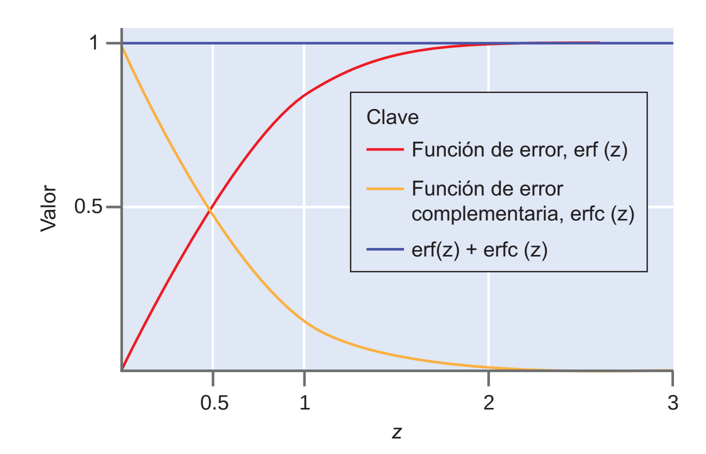
P34.7 ¿A qué temperatura es ν_{rms} de Ar igual a la de SF_6 a 298 K? Llevar a cabo el mismo cálculo para ν_{mp}.

P34.8 La probabilidad de que una partícula tenga una velocidad en la dirección x en el rango entre $-\text{v}_{x_0}$ y v_{x_0} está dada por

$$f(-\text{v}_{x_0} \le \text{v}_x \le \text{v}_{x_0}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_{-\text{v}_{x_0}}^{\text{v}_{x_0}} e^{-m\text{v}_x^2/2kT} d\text{v}_x$$

$$= \left(\frac{2m}{\pi kT}\right)^{1/2} \int_0^{\text{v}_{x_0}} e^{-m\text{v}_x^2/2kT} d\text{v}_x$$

La integral precedente se puede reescribir usando la sustitución siguiente: $\xi^2 = m\text{v}_x^2/2kT$, resultando $f(-\text{v}_{x0} \le \text{v}_x \le \text{v}_{x0}) = 2/\sqrt{\pi}\left(\int_0^{\xi_0} e^{-\xi^2} d\xi\right)$, que se puede evaluar usando la función de error definida como $\text{erf}(z) = 2/\sqrt{\pi}\left(\int_0^z e^{-x^2} dx\right)$. La función de error complementaria se define como $\text{erfc}(z) = 1 - \text{erf}(z)$. Finalmente, se muestra aquí (los valores tabulados están disponibles en el Suplemento de Matemáticas, Apéndice A) una representación de ambas, erf(z) y erfc(z) en función de z :



Usando esta gráfica de erf(z), determine la probabilidad de que $|v_x| \leq (2kT/m)^{1/2}$. ¿Cual es la probabilidad de que $|v_x| > (2kT/m)^{1/2}$?

P34.9 La rapidez del sonido está dada por $v_{sonido} = \sqrt{\gamma kT/m} = \sqrt{\gamma RT/M}$, donde $\gamma = C_P/C_v$.

a. ¿Cual es la rapidez del sonido en Ne, Kr, y Ar a 1000 K?

b. ¿A qué temperatura será la rapidez del sonido en Kr igual a la rapidez del sonido en Ar a 1000 K?

P34.10 Para el O_2 a 1 atm y 298 K, ¿que fracción de moléculas tiene una rapidez que es mayor que v_{rms}?

P34.11 La velocidad de escape de la superficie de la Tierra está dada por $v_E = (2gR)^{1/2}$ donde g es la aceleración de la gravedad (9.80 m s^{-2}) y R es el radio de la Tierra (6.37×10^6 m).

a. ¿A qué temperatura será v_{mp} del N_2 igual a la velocidad de escape?

b. ¿Cambiará la respuesta de la parte (a) si el gas de intereés es He?

P34.12 Para el N_2 a 298 K, ¿cual es la fracción de moléculas que tiene una rapidez entre 200 y 300 m/s? ¿Cual es esta fracción se la temperatura del gas es 500 K?

P34.13 Demuestre que la distribución de rapidez de Maxwell–Boltzmann está normalizada.

P34.14 (Provocador) Deduzca la distribución de Maxwell–Boltzmann usando la distribución de Boltzmann introducida en la Mecánica Estadíctica. Comience desarrollando la expresión de la distribución de la energía translacional en una dimensión y entonces la extiéndala a tres dimensiones.

P34.15 Partiendo de la distribución de rapidez de Maxwell, demuestre que la distribución de probabilidad para la energía translacional del $\varepsilon_{Tr} >> kT$ está dada por

$$f(\varepsilon_{Tr})d\varepsilon_{Tr} = 2\pi\left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\varepsilon_{Tr}/kT}\varepsilon_{Tr}^{1/2}d\varepsilon_{Tr}$$

P34.16 Usando la distribución de la energía de translación de una partícula proporcionada en el Problema P34.15, deducir las expresiones de las energías trasnalacional promedio y más probable de una colección de partículas gaseosas.

P34.17 (Provocador) Usando la distribución de energía traslacional proporcionada en el Problema P34.15, deduzca una expresión de la fracción de moléculas que tienen una energía mayor que cierta energía ε^*. La velocidad de muchas de las reacciones químicas depende de la energía térmica disponible, kT, frente a algún umbral de energía. Su respuesta a esta cuestión proporcionará el grado en el que se podría esperar que tales reacciones químicas varíen con la temperatura.

P34.18 Como se discute en el Capítulo 30, el n-ésimo momento de una distribución se puede determinar como sigue: $\langle x^n \rangle = \int x^n f(x)dx$, donde la integración se extiende al dominio de la distribución. Deduzca las expresiones del n-ésimo momente de la distribiución de rapidez del gas.

P34.19 Imagine un recipiente cúbico con caras de 1 cm de longitud que contiene Ar a 1 atm y 298 K. ¿Cuantas colisiones con las paredes del gas se dan por segundo?

P34.20 La presión de vapor de varias substancias se puede determinar usando la efusión. En este proceso, el material de interés se sitúa en un horno (referrido como una célula Knudsen) y se determina la masa del material perdido a través de le efusión. La masa perdida (Δm) viene dada por $\Delta m = Z_c Am\Delta t$, donde Z_c es el flujo de colisión, A es el área de la abertura a través de la cual tiene lugar la efusión, m es la masa de un átomo y Δt es el intervalo de tiempo en el que ocurre la pérdida de masa. Esta técnica es muy útil para determinar la presión de vapor de materiales no volátiles. Una muestra de 1.00 g de UF_6 se sitúa en una célula equipada con un agujero de $100\ \mu$m de radio y se calienta a 18.2°C donde la presión de vapor es 100 Torr.

a. La mejor escala de su laboratorio tiene una precisión de ± 0.01g. ¿Cual es la cantidad de tiempo mínima que debe esperar hasta que se pueda determinar el cambio de masa de la célula por su balance?

b. ¿Cuanto UF_6 quedará en la célula Knudsen después de 5 min de efusión?

P34.21

a. ¿Cuantas moléculas chocan con una superficie de 1 cm^2 durante 1 min si la superficie se expone a O_2 a 1 atm y 298 K?

b. Los estudios de ultraalto vacío emplean presiones del orden de 10^{-10} Torr. ¿Cuantas colisiones tendrán lugar a esta presión a 298 K?

P34.22 Usted es un ingeniero de la NASA enfrentado a la tarea de asegurar que el material del casco de una nave que puede soportar perforaciones por desechos espaciales. La presión del aire de la cabina inicial de 1 atm puede caer a 0.7 atm antes de que a seguridad del crucero esté en riesgo. El volumen de la cabina es 100 m^3, y la temperatura de la cabina es 285 K. Suponiendo que la lanzadera espacial requiera en torno a 8 horas desde la entrada en órbita hasta el aterrizaje, ¿cuál es la abertura circular más grande creada por una perforación del casco que se puede tolerar son seguridad suponiendo que el flujo del gas al espacio es efusivo? ¿Puede considerarse que el gas que escapa al espacio lo hace por un proceso efusivo? (Puede suponer que el aires está adecuadamente representado por N_2.)

P34.23 Muchos de los conceptos desarrollados en este Capítulo se puedn aplicar para comprender la atmósfera. Debido a que el iare de la tmósfera está constituido principalmente por N_2 (aproximadamente 78% en volumen), aproxime la atmósfera como si sólo constara de N_2 para responder a las siguientes cuestiones:

a. ¿Cual es la frecuencia colisional de una única partícula a nivel del mar, con T = 298 K y P = 1 atm? La correspondiente frecuencia de colisión de una única partícula se da como 10^{10} s^{-1} en el *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (62nd ed., p. F-171).

b. En la tropopause (11 km de altitud), la frecuencia de colisión decrece a 3.16×10^9 s^{-1}, debido principalmente a una reducción de la temperatura y presión bvarométrica (es decir, pocas partículas). La temperatura en la tropopausa es ~220 K. ¿Cual es la presión de N_2 a esta altitud?

c. En la tropopausa, ¿cual es el recorrido libre medio de N_2?

P34.24

a. Determine la frecuencia de colisión total de CO_2 a 1 atm y 298 K.

b. ¿A qué temperatura será la frecuencia de colisión el 10% del valor determinado en la parte (a)?

P34.25

a. Una bomba rotatoria estándar es capaz de producir un vacío del orden de10^{-3} Torr. ¿Cual es la frecuencia de colisión de una única partícula y el recorrido libre medio de N_2 a esta presión y 298 K?

b. Una bomba criogénica puede producir un vacío del orden de 10^{-10} Torr. ¿Cual es la frecuencia de colisión y el recorrido libre medio de N_2 a esta presión a 298 K?

P34.26 Determine el recorrido libre medio de Ar a 298 K a las siguientes presiones:

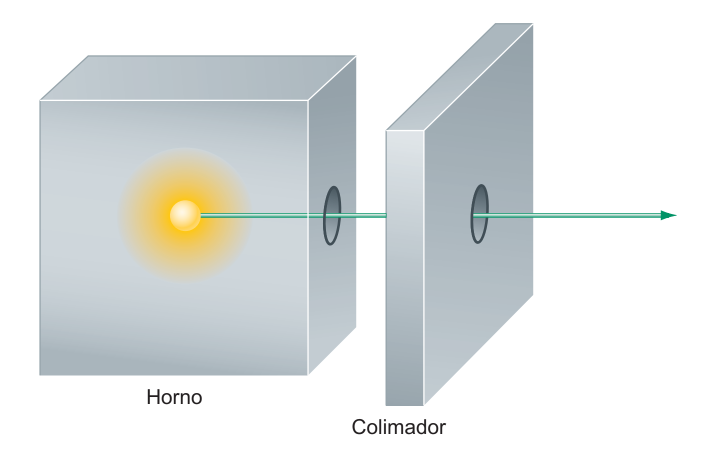
a. 0.5 atm b. 0.005 atm c. 5×10^{-6} atm

P34.27 Determine el recorrido libre medio a 500 K y 1 atm poara los siguientes gases:

a. Ne b. Kr c. CH_4

Más que calcular simplemente el recorrido libre medio para cada una de las especies separadamente, en su lugar desarrollar una expresión para la ratio del recorrido libre medio de las dos especies y usar el valor calculado para una de las especies para determinar las otras dos.

P34.28 Considere el siguiente diagrama de un aparato de haces moleculares:



En el diseño del aparato, es importante asegurar que el haz molecular que sufre la efusión desde el horno no colisiona con otras partículas hasta que el haz ha pasado el colimador, un dispositivo que selecciona las moléculas que viajan en la dirección apropiada, resultando la creación de un haz molecular. El colimador está localizado a 10 cm en frente del horno, de forma que un recorrido libre medio de 20 cm asegurará que las moléculas han sobrepasado bien el colimador antes de que la colisión tenga lugar. Si el haz molecular consta de O_2 a una temeratura de 500 K, ¿Cual debe ser la presión fuera del horno para segurar este recorrido libre medio?

P34.29 Una cmparación de ν_{med}, ν_{mp} y ν_{rms} para la distribución de rapidez de Maxwell revela que esas tres cantidades no son iguales. ¿Es cierto lo mismo para las distribuciones de velocidad unidimensionales?

P34.30 A 30 km por encima de la superficie de la Tierra (aproximadamente en mitad de la estratosfera), la presión es aproximadamente 0.013 atm y la densidad del gas es 3.74×10^{23} moléculas/m^3. Suponiendo que el N_2 es representativo de la estratosfera, usando la información del diámetro colisional proporcionada en la Tabla 34.1, determine:

a. El número de colisiones que una única partícula de gas sufre en esta región de la estratosfera en 1 s

b. El número total de colisiones entre partículas que tienen lugar en 1 s

c. El recorrido libre medio de una partícula de gas en esta región de la estratosfera.

Simulaciones, animaciones y problemas basados en la Web

W34.1 En esta simulación, se explorran las variaciones de las distribuciones de la velocidad y la rapidez de las partçiculas de un gas. Específicamentey, se estudian las variaciones de esas distribuciones con la masa y se comparan con los cálculos llevados a cabo por los estudiantes. Se han llevado a cabo cálculos similares con respecto a la variación de la distribución con la temperatura.

CAPÍTULO 35

Fenómenos de transporte

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

¿Cómo responderá un sistema cuando no esté en equilibrio? En este capítulo damos el primer paso para responder a esta cuestión. El estudio de la relajación de un sistema hacia el equilibrio se conoce como dinámica. En este capítulo, se describen los fenómenos de transporte que llevan consigo la evolución de propiedades físicas del sistema tales como la masa o la energía. Todos los fenómenos de transporte están ligados por una idea central: la velocidad de cambio de una propiedad física depende del gradiente espacial de la propiedad. En este capítulo, dicha idea se describe primeramente como un concepto general y después se aplica al transporte de masa (difusión), energía (conducción térmica), momento lineal (viscosidad) y carga (conductividad iónica). Se discute la escala de tiempo del transporte de masa y se aproxima desde las perspectivas macroscópica y microscópica. Es importante hacer notar que pese a que los diferentes fenómenos de transporte reseñados aquí parecen distintos, los conceptos subyacentes que describen estos fenómenos tienen un origen común. ■

35.1 ¿Qué es el transporte?

Hasta aquí nos hemos ocupado de la descripción de las propiedades de un sistema en equilibrio. Sin embargo, ahora consideramos la aplicación de una perturbación externa a un sistema de forma que una de sus propiedades se desplaza del equilibrio. Ejemplos de tales propiedades son la masa y la energía. Una vez que la perturbación externa se elimina, el sistema evolucionará para restablecer la distribución de equilibrio de la propiedad. Los **fenómenos de transporte** implican la evolución de una propiedad del sistema en respuesta a una distribución de no equilibrio de la misma. En la Tabla 35.1 se dan las propiedades del sistema de interés, y cada propiedad se relaciona con los procesos de transporte correspondientes.

En relación a la propiedad del sistema a transportar, debe existir una distribución espacial de la propiedad diferente a la de equilibrio. Por ejemplo, consideremos una colección de partículas de gas en las que la distribución espacial de equilibrio de las partículas corresponde a una densidad en número homogénea en el recipiente. ¿Qué ocurriría si la densidad en número de las partículas fuera mayor en una cara del recipiente que en la otra? Es de esperar que las partículas de gas se trasladarán a través del recipiente para reestablecer una densidad en número homogénea. Esto es, el sistema evoluciona para restablecer una distribución de la propiedad del sistema que sea consistente con el equilibrio.

TABLA 35.1

Propiedades transportadas y los correspondientes procesos de transporte

Propiedad transportada	Proceso de transporte
Materia	Difusión
Energía	Conductividad térmica
Momento lineal	Viscosidad
Carga	Conductividad iónica

Un concepto central en los fenómenos de transporte es el **flujo,** que se define como la cantidad transferida a través de un área dada en una cantidad de tiempo. El flujo tendrá lugar cuando exista una falta de balance o un gradiente de una propiedad del sistema y aparecerán en sentido opuesto a ese gradiente. En el ejemplo discutido, imagine que dividimos el recipiente en dos partes con una partición y contamos el número de partículas que se mueven desde una mitad del recipiente hacia la otra, como se ilustra en la Figura 35.1. El flujo en este caso es igual al número de partículas que pasan a través de la partición por unidad de tiempo. La base teórica de *todos* los procesos de transporte relacionados en la Tabla 35.1 implica al flujo y el hecho de que el gradiente espacial de una propiedad del sistema dará lugar al correspondiente flujo. La relación más básica entre el flujo y el gradiente espacial de la propiedad transportada es la siguiente:

$$J_x = -\alpha \frac{d(\text{propiedad})}{dx} \tag{35.1}$$

En la Ecuación (35.1), J_x es el flujo expresado en unidades de (área de la propiedad)$^{-1}$ tiempo^{-1}. La derivada de la Ecuación (35.1) representa el gradiente espacial de la cantidad de interés (masa, energía, etc.). La relación lineal entre el flujo y el gradiente espacial de la propiedad es razonable cuando el desplazamiento con respecto al equilibrio es modesto. En lo que resta de capítulo suponemos que el desplazamiento de la propiedad del sistema con respecto al equilibrio es modesto.

El signo negativo de la Ecuación (35.1) indica que el flujo tiene lugar en el sentido opuesto al gradiente; por tanto, el flujo producirá una reducción del gradiente si no se realiza una acción externa para mantenerlo. Si se mantiene externamente el gradiente en un valor constante, el flujo también permanecerá constante. De nuevo, consideremos la Figura 35.1, que presenta un ejemplo gráfico de la relación entre gradiente y flujo. La densidad del gas es mayor en la parte izquierda del recipiente, de forma que la densidad de partículas aumenta al ir de la parte derecha a la izquierda del recipiente. De acuerdo con la Ecuación (35.1), el flujo de partículas tiene lugar oponiéndose al gradiente de la densidad en número, en un intento de hacer la densidad de partículas espacialmente homogénea. La cantidad final de interés en la Ecuación (35.1) es el factor α. Matemáticamente, esta cantidad es la constante de proporcionalidad entre el gradiente y el flujo y se denomina **coeficiente de transporte.** En las secciones siguientes, determinamos los coeficientes de transporte para los procesos incluidos en la Tabla 35.1 y deducimos las expresiones del flujo implicado en los diversos fenómenos de transporte. Pese a que las deducciones de cada propiedad de transporte parecen diferentes, es importante resaltar que todas provienen de la Ecuación (35.1). Esto es, el principio subyacente a todos los fenómenos de transporte es la relación entre el flujo y el gradiente.

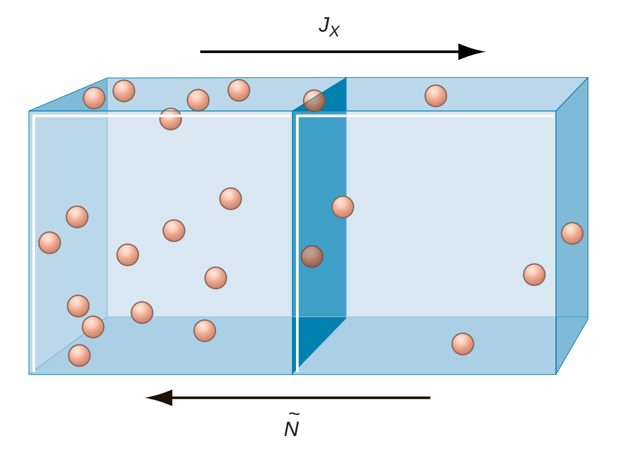


FIGURA 35.1
Ilustración del flujo. El flujo de partículas de gas, J_x, se opone al gradiente de la densidad en número de partículas, $\tilde{N}$.

35.2 Transporte de masa: difusión

La **difusión** es el proceso mediante el que la densidad de partículas evoluciona en respuesta a un gradiente espacial de concentración. Según la Termodinámica, este gradiente espacial supone un gradiente del potencial químico, y el sistema se relajará hacia el equilibrio, eliminando ese gradiente. El primer caso que consideramos es la difusión de un gas ideal. Más adelante se tratará en este capítulo la difusión en líquidos.

Consideremos un gradiente de densidad en número de partículas de gas, $\tilde{N}$, como se describe en la Figura 35.2. De acuerdo con la Ecuación (35.1), habrá un flujo de partículas de gas opuesto al gradiente. El flujo se determina cuantificando el flujo de partículas por unidad de tiempo a través de un plano imaginario localizado en $x = 0$ con área A. Nos referiremos a este plano como el *plano de flujo*. Hay localizados otros dos planos a ambos lados del plano de flujo a distancias iguales al recorrido libre medio $\pm\lambda$ y el flujo neto proviene de las partículas que viajan desde cualquiera de estos dos planos al plano de flujo. El recorrido libre medio es la distancia que una partícula viaja, por término medio, entre colisiones, como se define en la Ecuación (34.48).

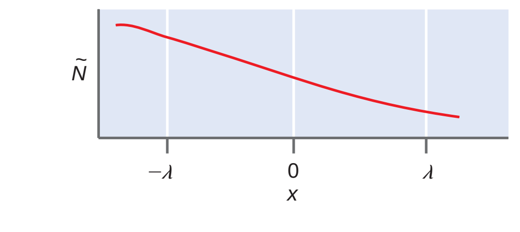
La Figura 35.2 demuestra que existe un gradiente densidad en número de partículas en la dirección x de forma que

$$\frac{d\tilde{N}}{dx} \neq 0$$

Si el gradiente de $\tilde{N}$ fuera igual a cero, el flujo J_x sería igual a cero por la Ecuación (35.1). Sin embargo, esto no significaría que las partículas estuviesen estacionarias. En lugar de ello, $J_x =$ 0 indica que el flujo a través del plano de flujo de izquierda a derecha está exactamente balanceado por el flujo de partículas de derecha a izquierda. Por tanto, el flujo expresado en la Ecuación (35.1) representa el flujo neto, o suma del flujo en cada dirección a través del plano de flujo.

La Ecuación (35.1) proporciona la relación entre el flujo y el gradiente espacial de $\tilde{N}$. La solución de este problema de **transporte de masa** implica determinar la constante de proporcionalidad α. Esta cantidad se denomina coeficiente de difusión. Para determinar esta constante, consideremos la densidad en número de partículas en $\pm\lambda$:

$$\tilde{N}(-\lambda) = \tilde{N}(0) - \lambda\left(\frac{d\tilde{N}}{dx}\right)_{x=0} \tag{35.2}$$



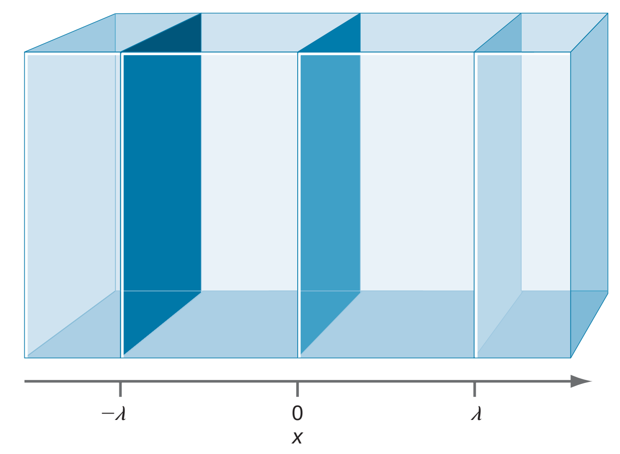


FIGURA 35.2
Modelo empleado para describir la difusión del gas. El gradiente de la densidad en número $\tilde{N}$ produce la difusión de partículas desde $-x$ a $+x$. El flujo de partículas en respuesta al gradiente (el *plano de flujo*) se ha calculado en el plano localizado en $x = 0$. Se consideran dos planos, localizados a la distancia del recorrido libre medio ($\pm\lambda$), con partículas viajando desde esos planos al plano de flujo. El flujo total a través del plano de flujo es igual a la diferencia de flujo desde los planos localizados en $\pm\lambda$.

$$\tilde{N}(\lambda) = \tilde{N}(0) + \lambda \left(\frac{d\tilde{N}}{dx} \right)_{x=0} \tag{35.3}$$

Estas expresiones establecen que el valor de $\tilde{N}$ más allá de $x = 0$ es igual al valor de $\tilde{N}$ en $x = 0$ más un segundo término que representa el cambio de concentración conforme se mueve hacia los planos en $\pm\lambda$. Formalmente, las Ecuaciones (35.2) y (35.3) se deducen del desarrollo en serie de Taylor de la densidad en número con respecto a la distancia, manteniendo sólo los dos primeros términos del desarrollo, al considerar λ lo suficientemente pequeño para que se puedan despreciar los términos del desarrollo de orden superior. El proceso de difusión se puede interpretar como una efusión de partículas a través de un plano o apertura de área A. La efusión se describió con detalle en la Sección 34.5. Procediendo de forma similar a la deducción de la efusión, el número de partículas, N, que golpean un área dada por unidad de tiempo, es igual a

$$\frac{dN}{dt} = J_x \times A \tag{35.4}$$

Consideremos el flujo de partículas que se trasladen desde el plano en $-\lambda$ al plano de flujo (Figura 35.2). Estamos interesados en el número de partículas que golpean el plano de flujo por unidad de tiempo; por tanto, necesitamos contar sólo las partículas que viajan en dirección al plano de flujo. Este mismo problema lo encontramos en la sección sobre la efusión del gas, donde el número de partículas que viajan hacia la pared se igualó al producto de la densidad en número por la velocidad promedio en la dirección $+x$. Teniendo en cuenta la misma aproximación, el flujo en la dirección $+x$ está dado por

$$\begin{aligned} J_x &= \tilde{N} \int_0^\infty \mathrm{v}_x f(\mathrm{v}_x) d\mathrm{v}_x \\ &= \tilde{N} \int_0^\infty \mathrm{v}_x \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-m\mathrm{v}_x^2/2kT} d\mathrm{v}_x \\ &= \tilde{N} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \\ &= \frac{\tilde{N}}{4} \nu_{med} \end{aligned} \tag{35.5}$$

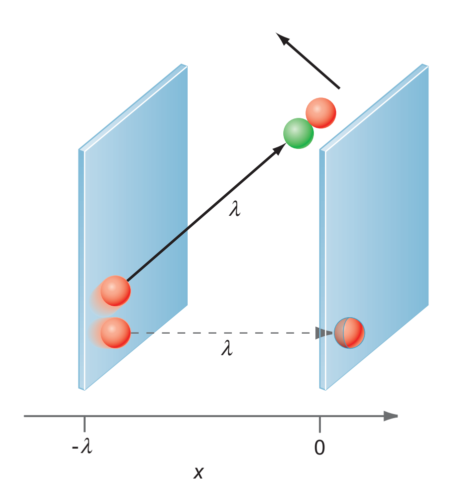


FIGURA 35.3 Las trayectorias de las partículas alineadas con el eje x (líneas de trazos) hacen que las partículas se trasladen entre los planos sin colisionar. Sin embargo, las trayectorias no alineadas con el eje x (línea sólida) provocan que la partícula no alcance el plano de flujo antes de que tenga lugar una colisión con otra partícula. Esta colisión puede provocar que la partícula se separe del plano de flujo.

En esta ecuación, hemos empleado la definición de ν_{med} dada por la Ecuación (34.31). Sustituyendo las Ecuaciones (35.2) y (35.3) en la expresión de la Ecuación (35.5) para J_x, el flujo desde los planos localizados en $-\lambda$ y λ está dado por

$$J_{-\lambda,0} = \frac{1}{4}\nu_{med}\tilde{N}(-\lambda) = \frac{1}{4}\nu_{med}\left[\tilde{N}(0) - \lambda \left(\frac{d\tilde{N}}{dx} \right)_{x=0} \right] \tag{35.6}$$

$$J_{\lambda,0} = \frac{1}{4}\nu_{med}\tilde{N}(\lambda) = \frac{1}{4}\nu_{med}\left[\tilde{N}(0) + \lambda \left(\frac{d\tilde{N}}{dx} \right)_{x=0} \right] \tag{35.7}$$

El flujo total a través del plano de flujo es simplemente la diferencia de flujo de los planos en $\pm\lambda$:

$$\begin{aligned} J_{Total} &= J_{-\lambda,0} - J_{\lambda,0} = \frac{1}{4}\nu_{med}\left(-2\lambda \left(\frac{d\tilde{N}}{dx} \right)_{x=0} \right) \\ &= -\frac{1}{2}\nu_{med}\lambda \left(\frac{d\tilde{N}}{dx} \right)_{x=0} \end{aligned} \tag{35.8}$$

Para completar la deducción resta una corrección. Hemos supuesto que las partículas se mueven desde los planos localizados en $\pm\lambda$ hacia el plano de flujo según el eje x. Sin embargo, la Figura 35.3 ilustra que si la trayectoria de la partícula no está alineada con el eje x, la partícula no alcanzará el plano de flujo tras recorrer un recorrido libre medio. En tal caso , pueden darse colisiones con otras partículas, provocando que se aleje del plano de flujo; por tanto, estas partículas no contribuyen al flujo. La inclusión de estas

trayectorias requiere tomar el promedio de la orientación del recorrido libre medio, y este promedio produce una reducción del flujo total en un factor de 2/3, respecto al dado en la Ecuación (35.8). Teniendo en cuenta este promedio, el flujo total es

$$J_{Total} = -\frac{1}{3}\nu_{med}\lambda\left(\frac{d\tilde{N}}{dx}\right)_{x=0} \tag{35.9}$$

La Ecuación (35.9) es idéntica a la Ecuación (35.1), con la constante de proporcionalidad de difusión, o simplemente el **coeficiente de difusión,** definido como:

$$D = \frac{1}{3}\nu_{med}\lambda \tag{35.10}$$

El coeficiente de difusión tiene unidades $m^2\ s^{-1}$ en el sistema SI. Con esta definición del coeficiente de difusión, la Ecuación (35.9) se convierte en:

$$J_{Total} = -D\left(\frac{d\tilde{N}}{dx}\right)_{x=0} \tag{35.11}$$

La Ecuación (35.11) se refiere como la **primera ley de Fick** de la difusión. Es importante hacer notar que el coeficiente de difusión se define usando parámetros deducidos mediante la teoría cinética de gases en el Capítulo 34, a saber, la rapidez media del gas y el recorrido libre medio. El Problema Ejemplo 35.1 ilustra la dependencia del coeficiente de difusión con estos parámetros.

PROBLEMA EJEMPLO 35.1

Determine el coeficiente de difusión de Ar a 298 K y una presión de 1.00 atm.

Solución

Usando la Ecuación (35.10) y la sección eficaz de colisión de Ar proporcionada en la Tabla 34.1:

$$\begin{aligned}
D_{Ar} &= \frac{1}{3}\nu_{med,Ar}\lambda_{Ar} \\
&= \frac{1}{3}\left(\frac{8RT}{\pi M_{Ar}}\right)^{1/2}\left(\frac{RT}{PN_A\sqrt{2}\sigma_{Ar}}\right) \\
&= \frac{1}{3}\left(\frac{8(8.314\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})298\ \text{K}}{\pi(0.040\ \text{kg mol}^{-1})}\right)^{1/2}\left(\begin{array}{c}\dfrac{(8.314\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})298\ \text{K}}{(101{,}325\ \text{Pa})(6.022\times10^{23}\,\text{mol}^{-1})} \\ \times\dfrac{1}{\sqrt{2}(3.6\times10^{-19}\,\text{m}^2)}\end{array}\right) \\
&= \frac{1}{3}(397\ \text{m s}^{-1})(7.98\times10^{-8}\,\text{m}) \\
&= 1.06\times10^{-5}\,\text{m}^2\ \text{s}^{-1}
\end{aligned}$$

Las propiedades de transporte de los gases se pueden describir usando conceptos derivados de la teoría cinética de gases. Por ejemplo, el coeficiente de difusión depende del recorrido libre medio, que a su vez depende de la sección eficaz de colisión. Una crítica de esta aproximación es que parámetros tales como la velocidad media se deducen usando una distribución de equilibrio, y esos conceptos ahora se aplican en un contexto de no equilibrio cuando se discuten los fenómenos de transporte. El desarrollo que se presenta aquí se lleva a cabo con la suposición de que el desplazamiento del sistema con respecto al equilibrio es modesto; por tanto, las cantidades basadas en el equilibrio siguen siendo relevantes. Los fenómenos de transporte también se pueden describir usando distribuciones de no equilibrio; sin embargo, la complejidad matemática de esta aproximación se sitúa más allá del objetivo de este texto.

A partir de la expresión del coeficiente de difusión [Ecuación (35.10)], está clara la relación entre esta cantidad y los detalles de las partículas del gas. Esta relación sugiere que se pueden emplear las propiedades de transporte, tales como la difusión, para determinar parámetros de las partículas, tales como el tamaño efectivo que describe la sección eficaz de colisión. El Problema Ejemplo 35.2 ilustra la conexión entre el coeficiente de difusión y el tamaño de la partícula.

PROBLEMA EJEMPLO 35.2

En condiciones idénticas de temperatura y presión, el coeficiente de difusión de He es aproximadamente cuatro veces mayor que el de Ar. Determine la ratio de las secciones eficaces de colisión.

Solución

Usando la Ecuación (35.10), la ratio de los coeficientes de difusión (después de cancelar el término constante 1/3) se puede escribir en términos de la rapidez promedio y el recorrido libre medio, como sigue:

$$\frac{D_{He}}{D_{Ar}} = 4 = \frac{v_{med,He}\lambda_{He}}{v_{med,Ar}\lambda_{Ar}}$$

$$= \frac{\left(\frac{8RT}{\pi M_{He}}\right)^{1/2}\left(\frac{RT}{P_{He}N_A\sqrt{2}\sigma_{He}}\right)}{\left(\frac{8RT}{\pi M_{Ar}}\right)^{1/2}\left(\frac{RT}{P_{Ar}N_A\sqrt{2}\sigma_{Ar}}\right)}$$

$$= \left(\frac{M_{Ar}}{M_{He}}\right)^{1/2}\left(\frac{\sigma_{Ar}}{\sigma_{He}}\right)$$

$$\left(\frac{\sigma_{He}}{\sigma_{Ar}}\right) = \frac{1}{4}\left(\frac{M_{Ar}}{M_{He}}\right)^{1/2} = \frac{1}{4}\left(\frac{39.9 \text{ g mol}^{-1}}{4.00 \text{ g mol}^{-1}}\right)^{1/2} = 0.79$$

Recordemos de la Sección 34.6 que la sección eficaz de colisión para un gas puro es igual a πd^2 donde d es el diámetro de la partícula de gas. La ratio de secciones eficaces de colisión determinadas usando los coeficientes de difusión, es consistente con un diámetro de He que es un factor 0.89 menor que el de Ar. Sin embargo, el diámetro de Ar, proporcionado en tablas de radios atómicos, es aproximadamente 2.5 veces mayor que el de He. El origen de esta discrepancia se puede remontar a la aproximación de esferas rígidas de las interacciones interpartícula.

35.3 Evolución temporal de un gradiente de concentración

Como se ilustra en la sección previa, la existencia de un gradiente de concentración produce la difusión de partículas. ¿Cuál es la escala de tiempo de la difusión y cúan lejos puede difundirse una partícula en un tiempo dado? La ecuación de difusión aborda estas cuestiones, que se pueden deducir como sigue. Partiendo de la primera ley de Fick, el flujo de partículas viene dado por

$$J_x = -D\left(\frac{d\tilde{N}(x)}{dx}\right) \tag{35.12}$$

La cantidad J_x de la Ecuación (35.12) es el flujo a través del plano localizado en x como se ilustra en la Figura 35.4. El flujo en la posición $x + dx$ también se puede escribir usando la primera ley de Fick:

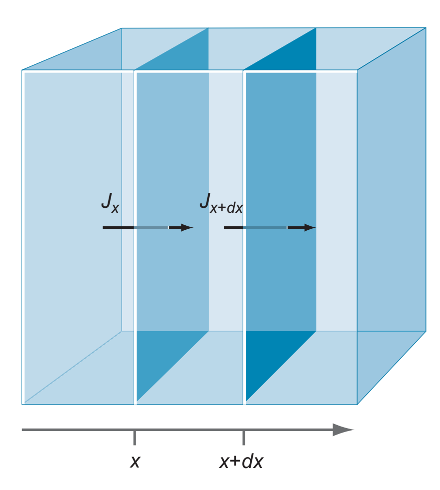


FIGURA 35.4
Descripción del flujo a través de dos planos separados dx. Si $J_x = J_{x+dx}$, entonces la concentración entre los planos no cambia. Sin embargo, si los flujos no son iguales, entonces la concentración cambiará con el tiempo.



35.1 Segunda ley de Fick

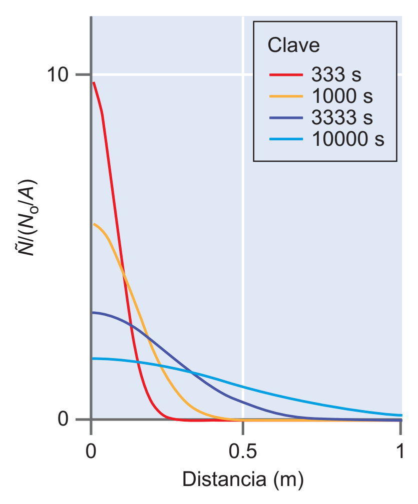


FIGURA 35.5
Variación espacial de la densidad en número de partículas, $\tilde{N}(x,t)$, en función del tiempo. La densidad en número se define con respecto a N_0/A, el número de partículas confinadas en el plano localizado en $x = 0$ de área A. En este ejemplo, $D = 10^{-5}$ m^2 s^{-1}, un valor típico de un gas a 1 atm y 298 K (*véase* el Problema Ejemplo 35.1). Se indica el correspondiente tiempo de difusión para un perfil de concentración dado.

$$J_{x+dx} = -D\left(\frac{d\tilde{N}(x+dx)}{dx}\right) \tag{35.13}$$

La densidad de partículas en $(x + dx)$ está relacionada con el correspondiente valor en x como sigue:

$$\tilde{N}(x+dx) = \tilde{N}(x) + dx\left(\frac{d\tilde{N}(x)}{dx}\right) \tag{35.14}$$

Esta ecuación se deduce manteniendo los dos primeros términos del desarrollo en serie de Taylor de la densidad en número en función de la distancia, por el procedimiento descrito anteriormente para obtener las Ecuaciones (35.2) y (35.3). Sustituyendo la Ecuación (35.14) en la Ecuación (35.13), el flujo a través del plano $(x + dx)$ es

$$J_{x+dx} = -D\left(\frac{d\tilde{N}(x)}{dx} + \left(\frac{d^2\tilde{N}(x)}{dx^2}\right)dx\right) \tag{35.15}$$

Consideremos el espacio entre los dos planos de flujo ilustrado en la Figura 35.4. El cambio de densidad del número de partículas en esta región del espacio depende de la diferencia de flujo a través de los dos planos. Si los flujos son idénticos, la densidad de partículas permanece constante en el tiempo. Sin embargo, en una evolución de la densidad en número de partículas en función del tiempo se producirá una diferencia de flujo. El flujo es igual al número de partículas que pasan a través de un área dada por unidad de tiempo. Si el área de los dos planos de flujo es equivalente, entonces la diferencia de flujo es directamente proporcional a la diferencia de la densidad en número. Esta relación entre la dependencia del tiempo de la densidad en número y la diferencia de flujo se expresa como sigue:

$$\frac{d\tilde{N}(x,t)}{dt} = \frac{d(J_x - J_{x+dx})}{dx}$$

$$= \frac{d}{dx}\left[-D\left(\frac{d\tilde{N}(x,t)}{dx}\right) - \left(-D\left(\left(\frac{d\tilde{N}(x,t)}{dx}\right) + \left(\frac{d^2\tilde{N}(x,t)}{dx^2}\right)dx\right)\right)\right]$$

$$\frac{d\tilde{N}(x,t)}{dt} = D\frac{d^2\tilde{N}(x,t)}{dx^2} \tag{35.16}$$

La Ecuación (35.16) se llama **ecuación de difusión,** y también se conoce como **segunda ley de difusión de Fick.** Nótese que $\tilde{N}$ depende de la posición x y el tiempo t. La Ecuación (35.16) demuestra que la evolución en el tiempo del gradiente de concentración es proporcional a la derivada del gradiente espacial de la concentración. Esto es, cuanto mayor "curvatura" del gradiente de concentración, más rápida procederá la relajación. La Ecuación (35.16) es una ecuación diferencial que se puede resolver usando técnicas estándar y una serie de condiciones iniciales (*véase* la referencia de Crank en la Sección de Lecturas adicionales al final del capítulo), produciendo la siguiente expresión para $\tilde{N}(x,t)$:

$$\tilde{N}(x,t) = \frac{N_0}{2A(\pi Dt)^{1/2}}e^{-x^2/4Dt} \tag{35.17}$$

En esta expresión, N_0 representa el número inicial de moléculas confinadas en un plano a $t = 0$, A es el área de este plano, x es la distancia al plano y D es el coeficiente de difusión. La Ecuación (35.17) se puede ver como una función de distribución que describe la probabilidad de encontrar una partícula al tiempo t en un plano localizado a una distancia x del plano inicial a $t = 0$. En la Figura 35.5 se porporciona un ejemplo de la variación espacial de $\tilde{N}$ frente al tiempo para especies con $D = 10^{-5}$ m^2 s^{-1}, aproximadamente equivalente al coeficiente de difusión de Ar a 298 K y 1 atm. La figura muestra que al aumentar el tiempo, $\tilde{N}$ crece a distancias más alejadas del plano inicial (localizado en 0 m en la Figura 35.5).

De forma similar a otras funciones de distribución encontradas hasta ahora, es más conveniente usar una métrica o valor de referencia que proporcione una medida de $\tilde{N}(x,t)$ alternativa a la descripción de la distribución entera. La métrica principalmente empleada para describir $\tilde{N}(x,t)$ es la raíz del desplazamiento cuadrático medio (rms), determinada usando lo que será ahora una aproximación familiar:

$$x_{rms} = \langle x^2 \rangle^{1/2} = \left[\frac{A}{N_0} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \tilde{N}(x,t) dx \right]^{1/2}$$

$$= \left[\frac{A}{N_0} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{N_0}{A2(\pi Dt)^{1/2}} e^{-x^2/4Dt} dx \right]^{1/2}$$

$$= \left[\frac{1}{2(\pi Dt)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-x^2/4Dt} dx \right]^{1/2}$$

$$x_{rms} = \sqrt{2Dt} \tag{35.18}$$

Nótese que el desplazamiento rms aumenta con la raíz cuadrada de ambos, coeficiente de difusión y tiempo. La Ecuación (35.18) representa el desplazamiento rms en una única dimensión. Para la difusión en tres dimensiones, el correspondiente término, r_{rms}, se puede determinar usando el teorema de Pitágoras con la suposición de que la difusión es equivalente en las tres dimensiones:

$$r_{rms} = \sqrt{6Dt} \tag{35.19}$$

Las relaciones de difusión deducidas en esta sección y en la sección previa, implican a gases y emplea conceptos de la teoría cinética de gases. Sin embargo, esas relaciones son también aplicables a la difusión en disolución, como se demostrará más tarde en este capítulo.

PROBLEMA EJEMPLO 35.3

Determine x_{rms} para una partícula cone $D = 10^{-5}$ m^2 s^{-1} para tiempos de difusión 1000 y 10,000 s.

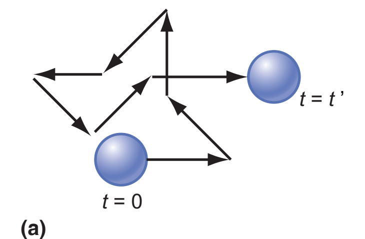
Solución

Empleando la Ecuación (35.18):

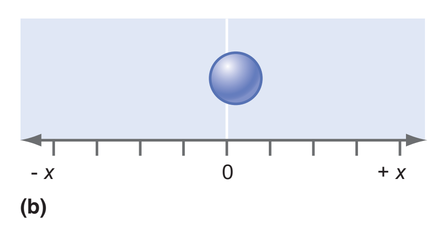
$$x_{rms,1000s} = \sqrt{2Dt} = \sqrt{2(10^{-5}\,\text{m}^2\ \text{s}^{-1})(1000\ \text{s})} = 0.141\ \text{m}$$

$$x_{rms,10,000s} = \sqrt{2Dt} = \sqrt{2(10^{-5}\,\text{m}^2\ \text{s}^{-1})(10,000\ \text{s})} = 0.447\ \text{m}$$

El coeficiente de difusión empleado en este ejemplo es equivalente al usado en la Figura 35.5 y los desplazamientos rms determinados aquí se pueden comparar con la variación espacial de $\tilde{N}(x,t)$ descrita en la figura, para establecer la relación entre la distancia x_{rms} y la distribución global de las distancias de la difusión de partículas frente al tiempo.



(a)



(b)

FIGURA 35.6
(a) Ilustración de un paseo al azar. La difusión de la partícula se modela como una serie de pasos discretos (cada flecha); la longitud de cada paso es igual, pero la dirección del paso es al azar.
(b) Ilustración de un modelo de paseo al azar unidimensional.

SUPLEMENTO

35.4 Visión estadística de la difusión

Al deducir la primera ley de Fick de la difusión, se interpretó que una partícula de gas se movía a una distancia igual al recorrido libre medio antes de colisionar con otra partícula. Después de esta colisión, se pierde la memoria de la dirección inicial del movimiento y la partícula es libre de moverse en la misma dirección o en una nueva, hasta que ocurre la siguiente colisión. Esta descripción conceptual del movimiento de las partículas se describe matemáticamente mediante la aproximación estadística de la difusión. En la aproximación

estadística, ilustrada en la Figura 35.6, la difusión de partículas se modela también como una serie de desplazamientos discretos o pasos, de modo que la dirección de un paso no está correlacionada con la del paso previo. Esto es, una vez que la partícula ha efectuado un paso, la dirección del siguiente paso es al azar. Una serie de pasos tales se denomina **paseo al azar.**

En la sección previa determinamos la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia x del origen, tras una cierta cantidad de tiempo. El modelo estadístico de la difusión se puede conectar directamente con esta idea usando el modelo del paseo al azar. Consideremos una partícula que sufre un paseo al azar según una única dimensión x, de forma que la partícula se mueve un paso bien en la dirección $+x$ o en la $-x$ (Figura 35.6). Después de un cierto número de pasos, la partícula efectuará un total de Δ pasos con Δ_- pasos en la dirección $-x$ y Δ_+ pasos en la dirección $+x$. La probabilidad de que la partícula se haya desplazado una distancia X desde el origen está relacionada con el peso asociado a esa distancia, como se da en la siguiente expresión:

$$W = \frac{\Delta!}{\Delta_+!\Delta_-!} = \frac{\Delta!}{\Delta_+!(\Delta - \Delta_+)!} \tag{35.20}$$

La Ecuación (35.20) es idéntica al peso asociado con la observación de un cierto número de caras tras el lanzamiento de una moneda Δ veces, como se discutió en el Capítulo 31. Esta similaridad no es una coincidencia, el modelo de paseo al azar en una dimensión es muy parecido al lanzamiento de una moneda. Cada resultado de un lanzamiento de moneda es independiente del resultado previo y sólo es posible uno de dos resultados por lanzamiento. La evaluación de la Ecuación (35.20) requiere una expresión de Δ_+ en términos de Δ. Esta relación se puede deducir reconociendo que X es igual a la diferencia del número de pasos en la dirección $+x$ y $-x$:

$$X = \Delta_+ - \Delta_- = \Delta_+ - (\Delta - \Delta_+) = 2\Delta_+ - \Delta$$

$$\frac{X + \Delta}{2} = \Delta_+$$

Con esta definición de Δ_+, la expresión de W se convierte en

$$W = \frac{\Delta!}{\left(\frac{\Delta + X}{2}\right)!\left(\Delta - \frac{\Delta + X}{2}\right)!} = \frac{\Delta!}{\left(\frac{\Delta + X}{2}\right)!\left(\frac{\Delta - X}{2}\right)!} \tag{35.21}$$

La probabilidad de que la partícula esté a la distancia X del origen está dada por el peso asociado a esta distancia dividida por el peso total, 2^Δ, de forma que:

$$P = \frac{W}{W_{Total}} = \frac{W}{2^\Delta} \propto e^{-X^2/2\Delta} \tag{35.22}$$

La proporcionalidad final se puede deducir por evaluación de la Ecuación (35.21) usando la aproximación de Stirling. Recordemos de la solución de la ecuación de difusión de la sección previa, que la distancia a la que se aleja una partícula que se difunde desde el origen era proporcional a un término exponencial:

$$\tilde{N}(x,t) \propto e^{-x^2/4Dt} \tag{35.23}$$

En la Ecuación (35.23), x es la distancia de difusión real, D es el coeficiente de difusión, y t es el tiempo. Para que estas dos descripciones de la difusión converjan en el mismo resultado físico, los exponentes deben ser equivalentes, de forma que

$$\frac{x^2}{4Dt} = \frac{X^2}{2\Delta} \tag{35.24}$$

En este punto, los parámetros del paseo al azar X y Δ deben expresarse en términos de las cantidades reales distancia de difusión x y tiempo de difusión total t. El número total de pasos del paseo al azar se expresa como el tiempo de difusión total, t, dividido por el tiempo de un paso del paseo al azar, τ:

$$\Delta = \frac{t}{\tau} \tag{35.25}$$

Además, x se puede relacionar con el desplazamiento del paseo al azar X usando una constante de proporcionalidad, x_o, que representa la distancia media en el espacio físico que atraviesa una partícula entre colisiones, de forma que

$$x = Xx_o \tag{35.26}$$

Con estas definiciones de Δ y X, la sustitución en la Ecuación (35.24) produce la siguiente definición de D:

$$D = \frac{x_o^2}{2\tau} \tag{35.27}$$

La Ecuación (35.27) es la **ecuación de Einstein–Smoluchowski.** La importancia de esta ecuación es que relaciona una cantidad macroscópica, D, con aspectos microscópicos de la difusión, como se describe en el modelo del paseo al azar. Para reacciones en disolución, x_o se toma generalmente como el diámetro de la partícula. Usando esta definición y el valor experimental de D, se puede determinar la escala de tiempo asociada a cada paseo al azar.

PROBLEMA EJEMPLO 35.4

El coeficiente de difusión del benceno líquido es 2.2×10^{-5} cm^2 s^{-1}. (Los líquidos, típicamente, muestran coeficientes de difusión del orden de 1 cm^2 s^{-1} en condiciones estándar.) Dado un diámetro molecular estimado de 0.3 nm, ¿cuál es la escala de tiempo de un paseo al azar?

Solución

Reagrupando la Ecuación (35.27), el tiempo por paso del paseo al azar es

$$\tau = \frac{x_o^2}{2D} = \frac{(0.3 \times 10^{-9}\ \text{m})^2}{2(2.2 \times 10^{-9}\ \text{m}^2\ \text{s}^{-1})} = 2.0 \times 10^{-11}\ \text{s}$$

Esto es un tiempo extremadamente corto, ¡sólo 20 ps! Este ejemplo ilustra que, en promedio, el movimiento de difusión de una molécula de benceno en fase líquida está caracterizado por el movimiento de traslación de corto alcance entre colisiones frecuentes con las moléculas vecinas.

La ecuación de Einstein–Smoluchowski se puede relacionar con la difusión del gas descrita previamente. Si igualamos x_o con el recorrido libre medio λ y definimos el tiempo por paso, como el tiempo medio que invierte una partícula de gas para trasladarse un recorrido libre medio λ/ν_{med}, entonces el coeficiente de difusión viene dado por

$$D = \frac{\lambda^2}{2\left(\dfrac{\lambda}{\nu_{med}}\right)} = \frac{1}{2}\lambda\nu_{med}$$

Esta es exactamente la misma expresión de D deducida de la teoría cinética de gases en ausencia de la corrección 2/3 de la trayectoria de las partículas, como se discutió anteriormente. Esto es, los puntos de vista estadístico y de la teoríca cinética de la difusión proporcionan descripciones equivalentes de la difusión de gas.

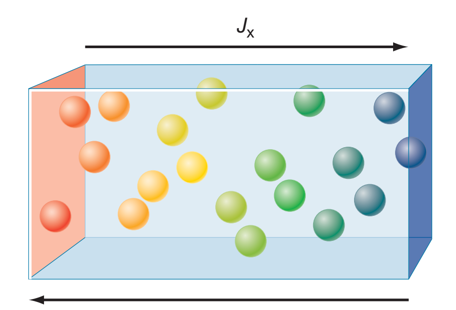


FIGURA 35.7
Gradiente de temperatura en una colección de partículas de gas. Las regiones con partículas de energía cinética elevada se dan en rojo y las de baja energía cinética, en azul. Se indica el gradiente de energía cinética, y por tanto, temperatura, y se muestra también el flujo de energía respuesta a este gradiente, J_x.

35.5 Conducción térmica

La **conducción térmica** es el proceso de transporte en el que la energía migra en respuesta a un gradiente de temperatura. La Figura 35.7 describe una colección de partículas de gas idénticas entre las que existe un gradiente de temperatura. Nótese que el gradiente es con respecto a la temperatura sólo, y que la densidad del número de partículas es la misma a través de la caja. El equilibrio se alcanza cuando el sistema tiene una temperatura idéntica en todas las regiones de la caja. Como la temperatura y la energía

cinética están relacionadas, la relajación hacia el equilibrio implicará el transporte de energía cinética de la zona de alta temperatura de la caja a la de baja temperatura.

La conducción térmica tiene lugar a través de una variedad de mecanismos, dependiendo de la fase de la materia. En esta deducción suponemos que ocurre una transferencia de energía en las colisiones de las partículas y que se establece el equilibrio con el gradiente de energía tras cada colisión, asegurando, por tanto, que las partículas están en equilibrio con el gradiente tras cada colisión. Esta descripción colisional de la transferencia de energía es fácil de considerar en un gas; sin embargo, también se puede aplicar a líquidos y sólidos. En estas fases, las moléculas no se trasladan líbremente, sin embargo la energía molecular se puede transferir a través de colisiones a las moléculas cercanas, resultando la transferencia de energía. Además de la transferencia de energía mediante colisión, la energía se puede transferir mediante convección o procesos radiativos. En la convección, las diferencias de densidad resultante del gradiente de temperatura pueden producir corrientes de convección. Pese a que la energía se transfiere a través de colisiones cuando las partículas de la corriente chocan con otras partículas, la migración de partículas no es al azar, de forma que la transferencia a través de convección es físicamente distinta del transporte por colisiones, tal como lo hemos definido. En la transferencia radiativa, la materia se trata como un cuerpo negro que es capaz de emitir y absorber radiación electromagnética. La radiación de la materia a alta temperatura es absorbida por la materia a baja temperatura, resultando una transferencia de energía. Aquí se supone que ambas transferencias, por convección y radiativa, son despreciables.

El problema de la conducción térmica se aproxima exactamente de la misma forma que lo hicimos en la difusión. El proceso comienza considerando la transferencia de energía en un gas monoatómico ideal. Recordemos de la Mecánica Estadística y la Termodinámica que la energía de traslación media de una partícula de gas monoatómico es 3/2 kT. Además de la energía traslacional, las moléculas diatómicas y poliatómicas pueden transportar más energía en los grados de libertad rotacional y vibracional, y nuestro tratamiento se extiende brevemente a esas moléculas más complejas. La energía cinética se transfiere cuando las partículas golpean una de las caras del plano de flujo. En esta colisión, la energía se transmite desde una de las partes del plano de flujo a la otra. Es importante notar que la densidad en número de partículas es equivalente en toda la caja, de forma que no tiene lugar la transferencia de masa. El transporte de energía y la relajación hacia el equilibrio térmico se consiguen mediante las colisiones moleculares, no por la difusión.

Usando técnicas idénticas a las empleadas en la Sección 35.2 para describir la difusión, la energía en los planos localizados en $\pm\lambda$ con respecto al plano de flujo (Figura 35.8) es

$$\varepsilon(-\lambda) = \varepsilon(0) - \lambda\left(\frac{d\varepsilon}{dx}\right)_{x=0} \tag{35.28}$$

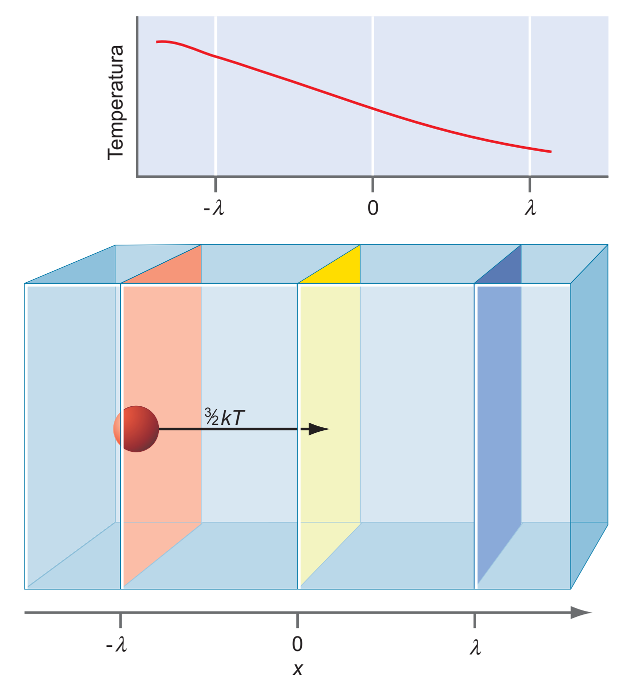


FIGURA 35.8
Modelo usado para determinar la conductividad térmica de un gas. El gradiente de temperatura produce la transferencia de energía cinética de las regiones de alta temperatura (indicadas por el plano rojo) a las regiones de baja temperatura (indicadas por el plano azul). El flujo de energía cinética en respuesta al gradiente está determinado en el plano localizado en $x = 0$. Se establecen dos planos, localizados a un recorrido libre medio ($\pm\lambda$) del plano de flujo, con partículas que viajan desde uno de estos planos hacia el plano de flujo. La energía se transfiere al plano de flujo vía colisiones.

$$\varepsilon(\lambda) = \varepsilon(0) + \lambda\left(\frac{d\varepsilon}{dx}\right)_{x=0} \tag{35.29}$$

Procediendo de forma idéntica a la deducción de la Sección 35.2 para la difusión, el flujo se define como

$$J_x = \tilde{N}\varepsilon(x)\int_0^{\infty} \mathrm{v}_x f(\mathrm{v}_x)d\mathrm{v}_x \quad = \frac{1}{4}\tilde{N}\varepsilon(x)\nu_{med} \tag{35.30}$$

En la Ecuación (35.30), $\tilde{N}$ es la densidad en número de las partículas de gas, que es constante (recordemos que no hay gradiente de densidad en número, sólo de energía). Substituyendo las Ecuaciones (35.28) y (35.29) en la Ecuación (35.30) da lugar a la siguiente expresión para del flujo de energía desde los planos localizados a $\pm\lambda$ del plano de flujo:

$$J_{-\lambda,0} = \frac{1}{4}\nu_{med}\tilde{N}\varepsilon(-\lambda) \tag{35.31}$$

$$J_{\lambda,0} = \frac{1}{4}\nu_{med}\tilde{N}\varepsilon(\lambda) \tag{35.32}$$

El flujo de energía total está dado por la diferencia entre las Ecuaciones (35.31) y (35.32):

$$\begin{aligned} J_{Total} &= J_{-\lambda,0} - J_{\lambda,0} \\ &= \frac{1}{4}\nu_{med}\tilde{N}(\varepsilon(-\lambda) - \varepsilon(\lambda)) \\ &= \frac{1}{4}\nu_{med}\tilde{N}\left(-2\lambda\left(\frac{d\varepsilon}{dx}\right)_{x=0}\right) \\ &= -\frac{1}{2}\nu_{med}\tilde{N}\lambda\left(\left(\frac{d\left(\frac{3}{2}kT\right)}{dx}\right)_{x=0}\right) \\ &= -\frac{3}{4}k\nu_{med}\tilde{N}\lambda\left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=0} \end{aligned} \tag{35.33}$$

Después de multiplicar el flujo total por 2/3 del promedio según la orientación de las trayectorias de las partículas, la expresión del flujo total a través del plano de flujo se convierte en

$$J_{Total} = -\frac{1}{2}k\nu_{med}\tilde{N}\lambda\left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=0} \tag{35.34}$$

La Ecuación (35.34) describe el flujo de energía total de un gas monoatómico ideal, donde la energía transferida por colisión es 3/2 kT. La expresión para el flujo total se puede definir en términos de la capacidad calorífica molar, $C_{V,m}$, reconociendo que la capacidad calorífica molar a volumen constante de un gas monoatómico es 3/2 R, por tanto:

$$\frac{C_{V,m}}{N_A} = \frac{3}{2}k \quad \text{(para un gas ideal monoatómico)}$$

Con esta sustitución, el flujo se puede expresar en términos de $C_{V,m}$ para las especies de interés y no está retringido a especies monoatómicas. Empleando esta identidad, la expresión final del flujo de energía total es

$$J_{Total} = -\frac{1}{3}\frac{C_{V,m}}{N_A}\nu_{med}\tilde{N}\lambda\left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=0} \tag{35.35}$$

La comparación de la Ecuación (35.35) con la relación general entre el flujo y el gradiente de la Ecuación (35.1) implica que la constante de proporcionalidad para la transferencia de energía, referido como la **conductividad térmica,** κ, está dada por

$$\kappa = \frac{1}{3}\frac{C_{V,m}}{N_A}\nu_{med}\tilde{N}\lambda \tag{35.36}$$

El análisis de las unidades de la Ecuación (35.36) revela que κ tiene unidades de J K^{-1} m^{-1} s^{-1}. Cada factor de la expresión de la conductividad térmica se conoce de la Termodinámica o de la teoría cinética de gases. Para fluidos, la conductividad térmica sirve como constante de proporcionalidad entre el flujo neto de energía y el gradiente de temperatura; sin embargo, no existe una expresión simple, similar a la Ecuación (35.36). La intervención del recorrido libre medio en la Ecuación (35.36) demuestra que de forma similar al coeficiente de difusión, la conductividad térmica se puede usar para estimar el radio de esferas rígidas de los gases, como ilustra el Problema Ejemplo 35.5.

PROBLEMA EJEMPLO 35.5

La conductividad térmica de Ar a 300 K y 1 atm de presión es 0.0177 J K^{-1} m^{-1} s^{-1}. ¿Cuál es la sección eficaz de colisión de Ar suponiento un comportamiento ideal?

Solución

La sección eficaz de colisión está contenida en el recorrido libre medio. Reagrupando la Ecuación (35.25) para aislar el recorrido libre medio, obtenemos

$$\lambda = \frac{3\kappa}{\left(\frac{C_{V,m}}{N_A}\right)\nu_{med}\tilde{N}}$$

La conductividad térmica viene dada y los otros términos necesarios para calcular λ son los siguientes:

$$\frac{C_{V,m}}{N_A} = \frac{\frac{3}{2}R}{N_A} = \frac{3}{2}k = 2.07\times10^{-23}\,\text{J K}^{-1}$$

$$\nu_{med} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2} = 399\ \text{m s}^{-1}$$

$$\tilde{N} = \frac{N}{V} = \frac{N_A P}{RT} = 2.45\times10^{25}\ \text{m}^{-3}$$

Con estas cantidades, el recorrido libre medio es

$$\lambda = \frac{3(0.0177\ \text{J K}^{-1}\ \text{m}^{-1}\ \text{s}^{-1})}{(2.07\times10^{-23}\,\text{J K}^{-1})(399\ \text{m s}^{-1})(2.44\times10^{25}\,\text{m}^{-3})} = 2.61\times10^{-7}\ \text{m}$$

Usando la definición de recorrido libre medio (Sección 34.7), la sección eficaz de colisión es

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}\tilde{N}\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}(2.45\times10^{25}\ \text{m}^{-3})(2.61\times10^{-7}\ \text{m})}$$
$$= 1.11\times10^{-19}\ \text{m}^2$$

Este valor de la sección eficaz de colisión corresponde a un radio de partícula de 188 pm (pm = 10^{-12} m), que es notablemente próximo al valor de 194 pm (170 pm en la Tabla 34.1) proporcionado para el radio atómico de Ar.

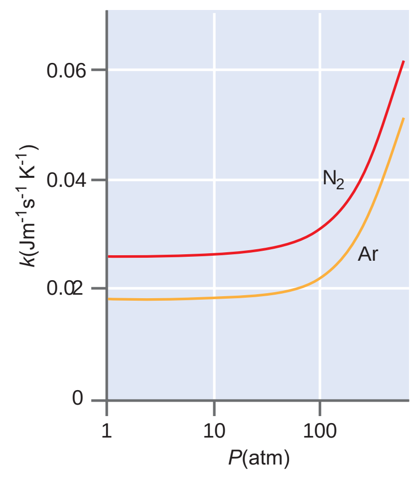


FIGURA 35.9
Conductividad térmica en función de la presión de N_2 y Ar a 300 K. Nótese que la escala de la presión es logarítmica. La figura muestra que κ es, aproximadamente, independiente de la presión hasta 50 atm.

La conductividad térmica de un material depende de ν_{med}, $\tilde{N}$ y λ, cantidades que a su vez, dependen de la temperatura y la presión. Por tanto, κ también dependerá de la temperatura y la presión. Se pueden hacer predicciones, que incluyen la dependencia de κ con T y P, mediante la teoría cinética de los gases, aproximación usada para describir las partículas de gas. Con respecto a la presión, λ es inversamente proporcional a $\tilde{N}$ de forma que el recorrido libre medio disminuirá con la presión:

$$\lambda = \left(\frac{RT}{PN_A}\right)\frac{1}{\sqrt{2}\sigma} = \left(\frac{V}{N}\right)\frac{1}{\sqrt{2}\sigma} = \frac{1}{\tilde{N}\sqrt{2}\sigma}$$

Del producto del recorrido libre medio por $\tilde{N}$ resulta una ausencia de dependencia con $\tilde{N}$ en la Ecuación (35.36), dando lugar al sorprendente resultado de que se predice que κ es independiente de la presión. La Figura 35.9 ilustra la dependencia de la presión de κ para N_2 y Ar a 300 K. La figura muestra que κ es esencialmente independiente de la presión ¡hasta 50 atm! A presiones elevadas, las fuerzas intermoleculares entre las moléculas del gas llegan a ser apreciables, resultando que falla el modelo de esferas rígidas y no son aplicables las expresiones deducidas usando la teoría cinética de los gases. Esta situación se pone de manifiesto en la dramática subida de κ a altas presiones. También se observa la dependencia con la presión de κ a presión muy baja, cuando el recorrido libre medio es mayor que las dimensiones del recipiente. En este caso, la energía se transporta desde una parte del recipiente a la otra mediante colisiones de las partículas con la pared, de forma que en este régimen de baja presión, κ aumenta con la presión.

Con respecto a la dependencia de κ de la temperatura, la cancelación de $\tilde{N}$ con el recorrido libre medio provoca que solamente ν_{med} y $C_{V,m}$ sean dependientes de la temperatura. Por tanto, el término ν_{med} de la Ecuación (35.36) predice que κ es proporcional a $T^{1/2}$. Idéntico comportamiento se predice en moléculas diatómicas y poliatómicas en las que es mínima la dependencia de $C_{V,m}$ de la temperatura. La Figura 35.10 presenta la variación de κ con la temperatura para N_2 y Ar a 1 atm. También presenta la dependencia predicha de κ con $T^{1/2}$. La comparación entre la dependencia de la temperatura predicha y la experimental muestra que κ crece más rápidamente con la temperatura que la dependencia predicha con $T^{1/2}$ debido a la presencia de interacciones intermoleculares que se desprecian en la aproximación de esferas rígidas empleada en la teoría cinética de gases. Nótese que las diferencias entre la κ predicha y la experimental son además evidentes a baja temperatura, en contraposición al buen acuerdo entre el comportamiento predicho y experimental de κ con la presión, evidente en la Figura 35.9.

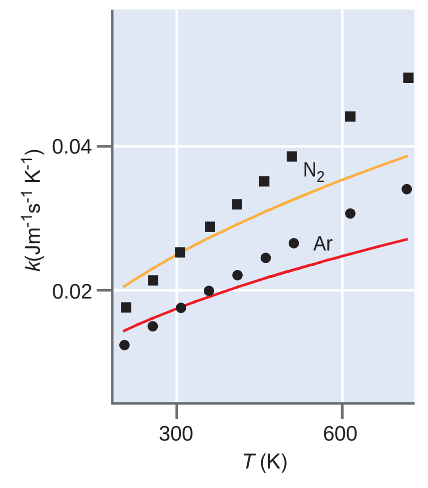


FIGURA 35.10
Variación de κ con la temperatura para N_2 y Ar a 1 atm. Los datos experimentales se indican por cuadrados y la dependencia predicha con $T^{1/2}$ mediante líneas continuas. La κ calculada se hace igual al valor experimental a 300 K y entonces se aplica la dependencia $T^{1/2}$ para generar la variación de κ con la temperatura.

35.6 Viscosidad de los gases

El tercer fenómeno de transporte considerado es el del momento lineal. La experiencia práctica proporciona una guía intuitiva con respecto a este área de transporte. Consideremos el flujo de un gas a través de un conducto a presión. Algunos gases fluyen más fácilmente que otros, y la propiedad que caracteriza la resistencia del flujo es la **viscosidad,** representada por el símbolo η (eta griega minúscula). ¿Qué hace la viscosidad con el momento lineal? La Figura 35.11 proporciona una vista de un corte del flujo de un gas entre dos placas. Se puede demostrar experimentalmente que la velocidad del gas, v_x, es mayor en medio entre las placas y decrece conforme el gas se aproxima a cualquiera de las placas con $v_x = 0$ en el límite de la placa. Por tanto, existe un gradiente de v_x según la coordenada perpendicular a la dirección del flujo (z en la Figura 35.11). Como el momento lineal en la dirección x es mv_x, también debe existir un gradiente de momento lineal.

Suponemos que el flujo de gas es un **flujo laminar,** significando que el gas se puede descomponer en capas de rapidez constante, como se ilustra en la Figura 35.11. Este régimen existe para la mayoría de los gases y algunos líquidos para los que la velocidad de flujo no es demasiado elevada (*véase* el Problema P35.15 al final del capítulo). A velocidades de flujo elevadas, se alcanza el régimen de **flujo turbulento** donde las capas se entremezclan de forma

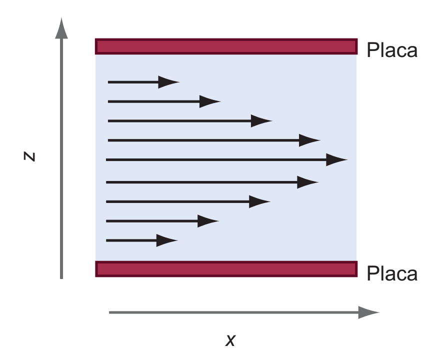


FIGURA 35.11
Sección transversal de un fluido que fluye entre dos placas. El fluido se indica por el área azul entre las placas, y la longitud de las flechas representa la rapidez del fluido.

que no se puede llevar a cabo una disección clara del gas en términos de capas de la misma rapidez. La discusión presentada aquí está limitada a las condiciones de flujo laminar.

El análisis del transporte del momento lineal procede en analogía directa con la difusión y la conductividad térmica. Como se ilustra en la Figura 35.11, existe un gradiente del momento lineal en la dirección z; por tanto, los planos de igual momento lineal se definen paralelos a la dirección del flujo de fluido, como se ilustra en la Figura 35.12. La transferencia de momento lineal tiene lugar porque una partícula de una capa de momento colisiona con el plano de flujo y por tanto le transfiere su momento a la capa adyacente.

Para deducir la relación entre el flujo y el gradiente del momento lineal, procedemos de forma análoga a la usada para deducir la difusión (Sección 35.2) y la conductividad térmica (Sección 35.5). Primero, el momento lineal, p, en $\pm\lambda$ está dado por

$$p(-\lambda) = p(0) - \lambda\left(\frac{dp}{dz}\right)_{z=0} \tag{35.37}$$

$$p(\lambda) = p(0) + \lambda\left(\frac{dp}{dz}\right)_{z=0} \tag{35.38}$$

Procediendo justamente como antes para la difusión y la conducción térmica, el flujo de momento lineal de cada plano localizado en $\pm\lambda$ al plano de flujo es

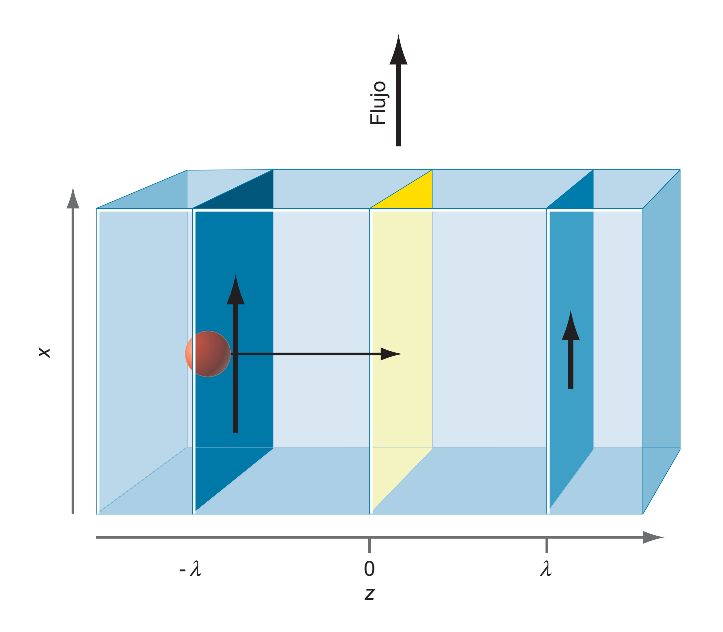
$$J_{-\lambda,0} = \frac{1}{4}\nu_{med}\tilde{N}p(-\lambda) \tag{35.39}$$

$$J_{\lambda,0} = \frac{1}{4}\nu_{med}\tilde{N}p(\lambda) \tag{35.40}$$

El flujo total es la diferencia entre las Ecuaciones (35.39) y (35.40):

$$\begin{aligned} J_{Total} &= \frac{1}{4}\nu_{med}\tilde{N}\left(-2\lambda\left(\frac{dp}{dz}\right)_{z=0}\right) \\ &= -\frac{1}{2}\nu_{med}\tilde{N}\lambda\left(\frac{d(mv_x)}{dz}\right)_{z=0} \\ &= -\frac{1}{2}\nu_{med}\tilde{N}\lambda m\left(\frac{dv_x}{dz}\right)_{z=0} \end{aligned} \tag{35.41}$$

FIGURA 35.12
Parametrización del modelo de caja usado para deducir la viscosidad. Los planos de velocidad de partículas idénticas (v_x) se indican por los planos azules, con la magnitud de la velocidad dada por las flechas. El gradiente de momento lineal produce una transferencia de momento desde las regiones de alto momento (plano azul oscuro) a regiones de bajo momento (indicado por el plano de azul claro). El plano localizado en $z = 0$ es la posición en la que se determina el flujo del momento lineal en respuesta al gradiente.



Finalmente, la Ecuación (35.41) se multiplica por 2/3 como resultado del promedio orientacional de las trayectorias de las partículas, resultando la expresión final del flujo total del momento lineal:

$$J_{Total} = -\frac{1}{3} v_{med} \tilde{N} \lambda m \left(\frac{dv_x}{dz} \right)_0 \tag{35.42}$$

La comparación de la Ecuación (35.1) y la Ecuación (35.28) indica que la constante de proporcionalidad entre el flujo y el gradiente de velocidad está definida como

$$\eta = \frac{1}{3} v_{med} \tilde{N} \lambda m \tag{35.43}$$

La Ecuación (35.43) representa la viscosidad del gas, η, dada en términos de los parámetros deducidos a partir de la teoría cinética de los gases. Las unidades de viscosidad son el Poise (P) o 0.1 kg m^{-1} s^{-1}. Nótese la cantidad 0.1 en la conversión a las unidades SI. Las viscosidades generalmente se dan en μP (10^{-6} P) para los gases y cP (10^{-2} P) para los líquidos.

PROBLEMA EJEMPLO 35.6

La viscosidad de Ar es 227 μP a 300 K y 1 atm. ¿Cuál es la sección eficaz de colisión de Ar suponiendo un comportamiento de gas ideal?

Solución

Como la sección eficaz de colisión está relacionada con el recorrido libre medio, primero se reordena la Ecuación (35.43) en la forma

$$\lambda = \frac{3\eta}{v_{med} \tilde{N} m}$$

A continuación, evaluamos cada término separadamente y entonces usamos esos términos para calcular el recorrido libre medio:

$$v_{med} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} = 399 \text{ m s}^{-1}$$

$$\tilde{N} = \frac{PN_A}{RT} = 2.45 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

$$m = \frac{M}{N_A} = \frac{0.040 \text{ kg mol}^{-1}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 6.64 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\lambda = \frac{3\eta}{v_{med} \tilde{N} m} = \frac{3(227 \times 10^{-6} \text{ P})}{(399 \text{ m s}^{-1})(2.45 \times 10^{25} \text{ m}^{-3})(6.64 \times 10^{-26} \text{ kg})}$$

$$= \frac{3(227 \times 10^{-7} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1})}{(399 \text{ m s}^{-1})(2.45 \times 10^{25} \text{ m}^{-3})(6.64 \times 10^{-26} \text{ kg})} = 1.05 \times 10^{-7} \text{ m}$$

Nótese la conversión del Poise a unidades SI en el último paso. Usando la definición de recorrido libre medio, se puede determinar la sección eficaz de colisión:

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{2} \tilde{N} \lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}(2.45 \times 10^{25} \text{ m}^{-3})(1.05 \times 10^{-7} \text{ m})} = 2.75 \times 10^{-19} \text{ m}^2$$

En el Problema Ejemplo 35.5, la conductividad térmica de Ar proporcionó una estimación de la sección eficaz de colisión, que fue aproximadamente 1/2 de este valor. La discrepancia entre los valores de la sección eficaz de colisión determinada usando dos diferentes medidas de propiedades de transporte ilustra la naturaleza aproximada del tratamiento presentado aquí.

Específicamente, hemos aceptado que las interacciones intermoleculares están bien modeladas por la aproximación de esferas rígidas. La diferencia de σ sugiere que las fuerzas atractivas son importantes para describir la interacción entre partículas durante las colisiones.

Similarmente a la conductividad térmica, la viscosidad depende de ν_{med}, $\tilde{N}$ y λ, cantidades que a su vez dependen de la temperatura y la presión. Ambas $\tilde{N}$ y λ dependen de la presión, pero el producto de $\tilde{N}$ y λ no contiene dependencia neta con $\tilde{N}$ y, por tanto, se predice que η es independiente de la presión. La Figura 35.13 presenta la dependencia de la presión de η para N_2 y Ar a 300 K. El comportamiento es casi idéntico al observado para la conductividad térmica (Figura 35.9), con η, mostrando poca dependencia con la presión hasta ~$P = 50$ atm. A presiones elevadas, las interacciones intermoleculares llegan a ser importantes y la interacción creciente entre las partículas da lugar a un aumento sustancial de η para $P > 50$ atm, similar al caso de la conductividad térmica.

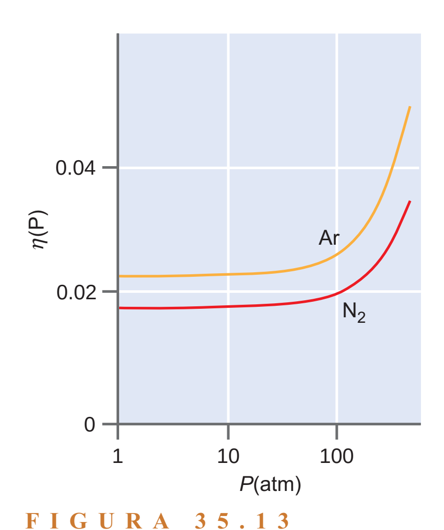


FIGURA 35.13
Dependencia de la presión de η para N_2 y Ar gaseosos a 300 K.

Con respecto a la dependencia de η con la temperatura, el término ν_{med} de la Ecuación (35.43) obliga a que η crezca como $T^{1/2}$, idéntica a la dependencia de la temperatura de la conductividad térmica (Figura 35.10). Este resultado es quizás un poco sorprendente ya que los líquidos muestran un decrecimiento de η al aumentar de la temperatura. Sin embargo, el crecimiento predicho de η con la temperatura para un gas se da en experimentos como los ilustrados en la Figura 35.14, donde se presenta la variación de η con la temperatura para N_2 y Ar a 1 atm. También se muestra la dependencia predicha con $T^{1/2}$. La predicción del crecimiento de la viscosidad con la temperatura es una confirmación notable de la teoría cinética de los gases. Sin embargo, la comparación entre la dependencia de la temperatura experimental y predicha demuestra que η crece más rápidamente que lo predicho, debido a la presencia de interacciones intermoleculares que se desprecian en el modelo de esferas rígidas, de modo similar a la discusión de la dependencia con la temperatura de κ proporcionada anteriormente. El crecimiento de η con la temperatura de un gas es consistente con el crecimiento de la velocidad que acompaña un aumento de la temperatura y el correspondiente incremento de flujo del momento.

35.7 Medida de la viscosidad

La viscosidad es una medida de la resistencia de un fluido a fluir; por tanto, no es sorprendente que se mida la viscosidad de gases y líquidos usando el flujo. Habitualmente la viscosidad se mide controlando el flujo de un fluido a través de un tubo, con la idea subyacente de que a mayor viscosidad menor es el flujo a través del tubo. La siguiente ecuación fue deducida por Poiseuille para describir el flujo de un líquido a través de un tubo redondo en condiciones de flujo laminar:

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{\pi r^4}{8\eta}\left(\frac{P_2 - P_1}{x_2 - x_1}\right) \tag{35.44}$$

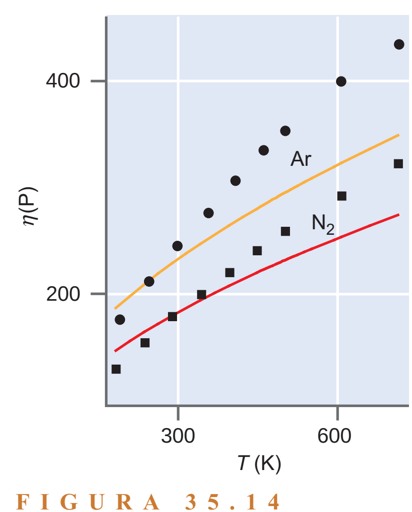


FIGURA 35.14
Dependencia de la temperatura de η para N_2 y Ar a 1 atm. Los valores experimentales están dados por cuadrados y círculos, y en la línea sólida se da la dependencia predicha con $T^{1/2}$.

Esta ecuación se denomina **ley de Poiseuille.** En la Ecuación (35.44), $\Delta V/\Delta t$ representa el volumen de fluido, ΔV, que pasa a través del tubo en una cantidad específica de tiempo, Δt; r es el radio del tubo a través del cual fluye el fluido; η es la viscosidad del fluido; y el factor entre paréntesis representa el gradiente de presión macroscópico en la longitud del tubo. Nótese que la velocidad del flujo depende del radio del tubo y es inversamente proporcional a la viscosidad del fluído. Como anticipamos, a más viscosidad del fluido menor velocidad de flujo. El flujo de un gas ideal a través de un tubo viene dado por

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{\pi r^4}{16\eta L P_0}(P_2^2 - P_1^2) \tag{35.45}$$

donde L es la longitud del tubo, P_2 y P_1 son las presiones a la entrada y salida del tubo, respectivamente y P_0 es la presión a la que se mide el volumen (y es igual a P_1 si el volumen se mide al final del tubo).

PROBLEMA EJEMPLO 35.7

Los cilindros de gas CO_2 se venden en función del peso de CO_2. Un cilindro contiene 50 lb (22.7 kg) de CO_2. ¿Cuánto durará este cilindro en un experimento que requiere un flujo de CO_2 a 293 K ($\eta = 146\ \mu$P) a través de un tubo de 1.00 m de largo (diámetro = 0.75 mm) con una presión de entrada de 1.05 atm y presión de salida de 1.00 atm? El flujo se mide en la salida del tubo.

Solución

Usando la Ecuación (35.45), la velocidad de flujo de gas, $\Delta V/\Delta t$, es

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{\pi r^4}{16\eta L P_0}(P_2^2 - P_1^2)$$

$$= \frac{\pi(0.375 \times 10^{-3}\,\text{m})^4}{16(1.46 \times 10^{-5}\ \text{kg m}^{-1}\ \text{s}^{-1})(1.00\ \text{m})(101{,}325\ \text{Pa})}$$

$$\times((106{,}391\ \text{Pa})^2 - (101{,}325\ \text{Pa})^2)$$

$$= 2.76 \times 10^{-6}\,\text{m}^3\ \text{s}^{-1}$$

Convirtiendo el CO_2 contenido en el cilindro al volumen ocupado a 298 K y 1 atm de presión, obtenemos

$$n_{CO_2} = 22.7\ \text{kg}\left(\frac{1}{0.044\ \text{kg mol}^{-1}}\right) = 516\ \text{mol}$$

$$V = \frac{nRT}{P} = 1.24 \times 10^4\,\text{L}\left(\frac{10^{-3}\,\text{m}^3}{\text{L}}\right) = 12.4\ \text{m}^3$$

Dado el volumen efectivo de CO_2 contenido en el cilindro, la duración del cilindro es

$$\frac{12.4\ \text{m}^3}{2.76 \times 10^{-6}\,\text{m}^3\ \text{s}^{-1}} = 4.49 \times 10^6\,\text{s}$$

Este tiempo corresponde a aproximadamente 52 días.

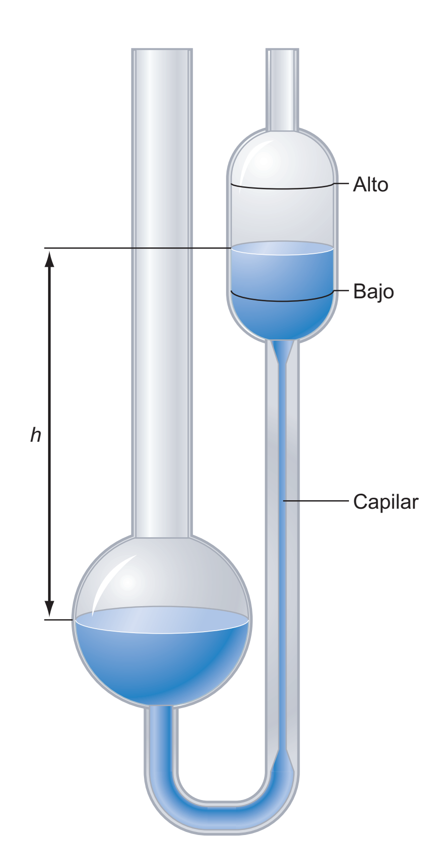


FIGURA 35.15
Viscosímetro de Ostwald. Se mide el tiempo necesario para que un volumen de fluido (ΔV) fluya desde una marca de nivel "alta" a una marca de nivel "baja" y se usa para determinar la viscosidad del fluido por medio de la Ecuación (35.47).

Una herramienta conveniente para medir la viscosidad de los líquidos es un **viscosímetro de Ostwald** (Figura 35.15). Para determinar la viscosidad se mide el tiempo que transcurre para que el nivel de líquido caiga desde la marca de nivel "alta" a la marca de nivel "baja" y el fluido fluya a través de un capilar fino que asegura el flujo laminar. La presión que dirige el líquido a través del capilar es ρgh, donde ρ es la densidad del fluido, g es la aceleración de la gravedad y h es la diferencia de niveles del líquido en las dos secciones del viscosímetro, como se ilustra en la figura. Debido a que la diferencia de altura evolucionará conforme fluya el líquido, h representa una altura media. Como ρgh es la presión que genera el flujo, la Ecuación (35.44) se puede reescribir como sigue:

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{\pi r^4}{8\eta}\frac{\rho gh}{(x_2 - x_1)} = \frac{\pi r^4}{8\eta}\frac{\rho gh}{l} \tag{35.46}$$

donde l es la longitud del capilar. Esta ecuación se puede reagrupar:

$$\eta = \left(\frac{\pi r^4}{8}\frac{gh}{\Delta Vl}\right)\rho\Delta t = A\rho\Delta t \tag{35.47}$$

En la Ecuación (35.47), A se conoce como constante del viscosímetro y depende de la geometría del viscosímetro. Todos los parámetros del viscosímetro se pueden determinar a través de la medida cuidadosa de las dimensiones del mismo; sin embargo, la constante del viscosímetro se determina generalmente mediante calibración usando un fluido de densidad y viscosidad conocidas.

35.8 Difusión y viscosidad en líquidos

El concepto de movimiento al azar resultante de la difusión de partículas se evidenció en los famosos experimentos de microscopía de Robert Brown, llevados a cabo en 1827. [Se puede encontrar un excelente informe de este trabajo en *The Microscope* 40 (1992), 235–241.] En estos experimentos, Brown tomó granos de polen de ~5 μm de diámetro suspendidos en agua y usando un microscopio fue capaz de ver que las partículas estaban "muy evidentemente en movimiento". Después de llevar a cabo los experimentos para mostrar que el movimiento no era de convección o evaporación, Brown concluyó que el movimiento estaba asociado a las partículas mismas. Este movimiento aparentemente al azar de los granos de polen se denomina **movimiento browniano** y es realmente la difusión de una partícula grande en disolución.

Consideremos la Figura 35.16 donde una partícula de masa m está embebida en un líquido que tiene una viscosidad η. El movimiento de la partícula está dirigido por las colisiones con las partículas de líquido, que proporcionan una fuerza que varía con el tiempo, $F(t)$. Descomponemos $F(t)$ en sus componentes cartesianas y nos centramos en la componente en la dirección x, $F_x(t)$. El movimiento de la partícula en la dirección x producirá una fuerza friccional debida a la viscosidad del líquido:

$$F_{fr,x} = -f\text{v}_x = -f\left(\frac{dx}{dt}\right) \tag{35.48}$$

El signo negativo de la Ecuación (35.48) indica que la fuerza friccional se opone a la dirección del movimiento. En la Ecuación (35.48), f se refiere como coeficiente de fricción y es dependiente de la geometría de la partícula y la viscosidad del fluido. La fuerza total sobre la partícula es simplemente la suma de las fuerzas colisional y friccional:

$$F_{total,x} = F_x(t) + F_{fr,x} \tag{35.49}$$

$$m\left(\frac{d^2x}{dt^2}\right) = F_x(t) - f\left(\frac{dx}{dt}\right)$$

Einstein estudió esta ecuación diferencial en 1905, demostrando que cuando se promedia para numerosas colisiones de partículas de fluido, el desplazamiento cuadrático medio de la partícula en una cantidad específica de tiempo, t, viene dado por

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2kTt}{f} \tag{35.50}$$

donde k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. Si la partícula que sufre difusión es esférica, el coeficiente de fricción está dado por

$$f = 6\pi\eta r \tag{35.51}$$

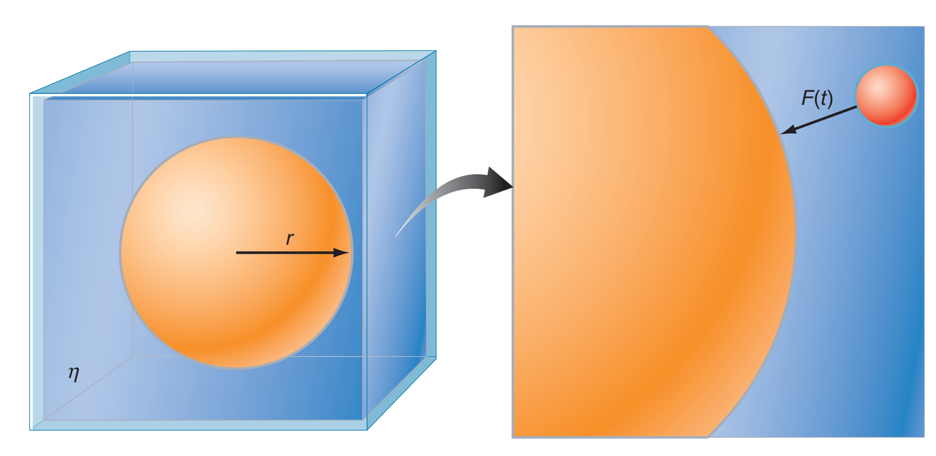


FIGURA 35.16
Ilustración del movimiento browniano. Una partícula esférica de radio r está embebida en un líquido de viscosidad η. La partícula sufre colisiones con las moléculas del disolvente (el punto rojo en la figura de la derecha) resultando una fuerza que varía con el tiempo, $F(t)$, que inicia el movimiento de la partícula. El movimiento de la partícula se opone a la fuerza de fricción que es dependiente de la viscosidad del disolvente.

de modo que

$$\langle x^2 \rangle = 2\left(\frac{kT}{6\pi\eta r}\right)t \tag{35.52}$$

La comparación de este resultado con el valor de $<x^2>$ determinado a partir de la ecuación de difusión [Ecuación (35.18)] impone que el término entre paréntesis es el coeficiente de difusión, D, dado por

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \tag{35.53}$$

La Ecuación (35.53) es la **ecuación de Stokes–Einstein** para la difusión de una partícula esférica. Esta ecuación establece que el coeficiente de difusión depende de la viscosidad del medio, el tamaño de la partícula y la temperatura. Esta forma de la ecuación de Stokes–Einstein es aplicable a la difusión en disolución, cuando el radio de la partícula que se difunde es significativamente mayor que el radio de las partículas del líquido. Para la difusión de una partícula en un fluido de tamaño similar, los datos experimentales demuestran que la Ecuación (35.53) se modifica como sigue:

$$D = \frac{kT}{4\pi\eta r} \tag{35.54}$$

La Ecuación (35.54) se puede usar también para la **autodifusión,** en la que tiene lugar la difusión de una molécula de disolvente en el propio disolvente.

PROBLEMA EJEMPLO 35.8

La hemoglobina es una proteína responsable del transporte de oxígeno. El coeficiente de difusión de la hemoglobina humana en agua a 298 K (η = 0.891 cP) es 6.9×10^{-11} m^2 s^{-1}. Suponiendo que esta proteína se puede aproximar como esférica, ¿cuál es el radio de la hemoglobina?

Solución

Reagrupando la Ecuación (35.53) y prestando mucha atención a las unidades, el radio es

$$r = \frac{kT}{6\pi\eta D} = \frac{(1.38\times10^{-23}\,\text{J K}^{-1})(298\text{ K})}{6\pi(0.891\times10^{-3}\text{ kg m}^{-1}\text{ s}^{-1})(6.9\times10^{-11}\text{m}^2\text{ s}^{-1})}$$
$$= 3.55\text{ nm}$$

Los estudios de cristalografía de rayos X de la hemoglobina han mostrado que es una proteína globular que se puede aproximar como una esfera que tiene un radio de 2.75 nm. Una razón de esta discrepancia es que en disolución acuosa, la hemoglobina tiene agua asociada, por lo que es de esperar que aumente el tamaño efectivo de la partícula con respecto a la medida cristalográfica.

A diferencia de los gases, la dependencia de la viscosidad del fluido con la temperatura es difícil de explicar teóricamente. La principal razón de esta dificultad es que, en promedio, la distancia entre las partículas de un líquido es pequeña, y las interacciones intermoleculares llegan a ser importantes cuando se describen las interacciones entre partículas. Como regla general, a mayor interacción intermolecular en el líquido mayor viscosidad del líquido. Con respecto a la temperatura, las viscosidades de los líquidos aumentan conforme la temperatura disminuye. La razón de este comportamiento es que conforme se reduce la temperatura la energía cinética de las partículas también se reduce, y las partículas tienen menor energía cinética para superar la energía potencial que proviene de las interacciones intermoleculares, resultando que el fluido es más resistente al flujo.

SUPLEMENTO

35.9 Sedimentación y centrifugación

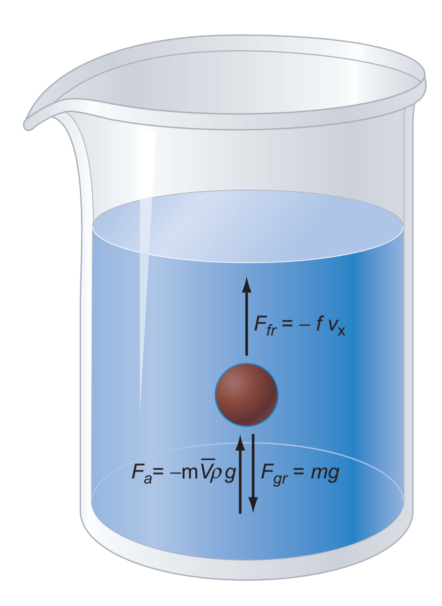


FIGURA 35.17
Ilustración de las fuerzas implicadas en la sedimentación de una partícula; F_{fr} es la fuerza de fricción, F_{gr} es la fuerza gravitacional y F_b es la fuerza ascensional.

Una importante aplicación de los fenómenos de transporte en líquidos es la **sedimentación.** La sedimentación se puede usar junto a la difusión para determinar el peso molecular de las macromoléculas. La Figura 35.17 describe una molécula con masa m que se sedimenta en un líquido de densidad ρ bajo la influencia del campo gravitacional de la Tierra. Tres fuerzas distintas actúan sobre la partícula:

1. La fuerza de fricción: $F_{fr} = -f\mathrm{v}_x$
2. La fuerza de gravitación: $F_{gr} = mg$
3. La fuerza ascensional: $F_b = -m\overline{V}\rho g$

En esta expresión de la fuerza ascensional, $\overline{V}$ es el **volumen específico** del soluto, igual al cambio del volumen de la disolución por unidad de masa de soluto, con unidades de $\mathrm{cm}^3\ \mathrm{g}^{-1}$.

Imaginemos que situamos la partícula en la parte superior de la disolución y la dejamos que caiga. Inicialmente, la velocidad de caída (v_x) es cero, pero la partícula se acelerará y la velocidad crecerá. Finalmente, se alcanzará una velocidad de partícula en la que las fuerzas de fricción y ascensional queden balanceadas por la fuerza gravitacional. Esta velocidad se conoce como velocidad terminal, y cuando se alcanza esta velocidad la aceleración de la partícula es cero. Usando la segunda ley de Newton,

$$F_{total} = ma = F_{fr} + F_{gr} + F_a \tag{35.55}$$

$$0 = -f\mathrm{v}_{x,ter} + mg - m\overline{V}\rho g$$

$$\mathrm{v}_{x,ter} = \frac{mg(1-\overline{V}\rho)}{f}$$

$$\overline{\mathrm{s}} = \frac{\mathrm{v}_{x,ter}}{g} = \frac{m(1-\overline{V}\rho)}{f}$$

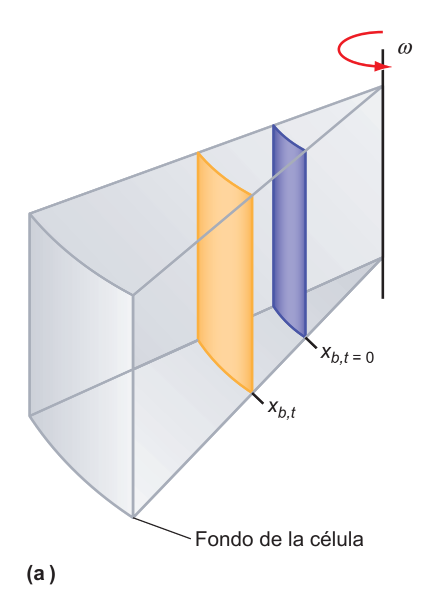
El **coeficiente de sedimentación,** $\overline{\mathrm{s}}$, se define como la velocidad terminal dividida por la aceleración debida a la gravedad. Generalmente, los coeficientes de sedimentación se dan en unidades de Svedbergs (S) con 1 S = 10^{-13} s; sin embargo, usaremos unidades de segundos para evitar confusión con otras unidades en las secciones siguientes de este capítulo.

Generalmente la sedimentación no se efectúa usando la aceleración debida a la gravedad de la Tierra. En su lugar, la aceleración de la partícula se consigue usando una **centrífuga,** con ultracentrífugas capaces de producir aceleraciones del orden de 10^5 veces la aceleración debida a la gravedad. En la sedimentación centrífuga, la aceleración es igual a $\omega^2 x$, donde ω es la velocidad angular (radianes s^{-1}) y x es la distancia a la partícula desde el centro de rotación. Durante la sedimentación centrífuga, las partículas también alcanzan una velocidad terminal que depende de la aceleración debida a la centrifugación y el coeficiente de sedimentación se expresa como

$$\overline{\mathrm{s}} = \frac{\mathrm{v}_{x,ter}}{\omega^2 x} = \frac{m(1-\overline{V}\rho)}{f} \tag{35.56}$$

PROBLEMA EJEMPLO 35.9

El coeficiente de sedimentación de la lisozima (M = 14,100 g mol^{-1}) en agua a 20°C es 1.91×10^{-13} s y el volumen específico es 0.703 $\mathrm{cm}^3\ \mathrm{g}^{-1}$. La densidad del agua a esta temperatura es 0.998 g cm^{-3} y η = 1.002 cP. Suponiendo que la lisozima es esférica, ¿cuál es el radio de esta proteína?



C
Concentración
0
$x_{b,t=0}$ $x_{b,t}$ Fondo de la célula
(b)

FIGURA 35.18
Determinación del coeficente de sedimentación por centrifugación. **(a)** Esquema de la célula centrífuga, que rota con velocidad angular ω. El plano azul en $x_{b,t=0}$ indica la posición del menisco de la disolución antes de la centrifugación. Conforme se centrifuga la muestra, se produce un límite en la disolución con un aumento de la concentración con respecto al disolvente. Este límite está representado por el plano amarillo en $x_{b,t}$. **(b)** Conforme procede la centrifugación, la capa límite se moverá hacia la célda de abajo. Una gráfica de $\ln(x_{b,t}/x_{b,t=0})$ frente al tiempo da lugar a una línea recta con una pendiente igual a ω^2 veces el coeficiente de sedimentación.

Solución

El coeficiente de fricción depende del radio molecular. Resolviendo la Ecuación (35.56) para f, obtenemos

$$f = \frac{m(1-\overline{V}\rho)}{\overline{s}} = \frac{\dfrac{(14{,}100 \text{ g mol}^{-1})}{(6.022\times10^{23} \text{ mol}^{-1})}(1-(0.703 \text{ mL g}^{-1})(0.998 \text{ g mL}^{-1}))}{1.91\times10^{-13} \text{ s}}$$
$$= 3.66\times10^{-8} \text{ g s}^{-1}$$

El coeficiente de fricción está relacionado con el radio de una partícula esférica por la Ecuación (35.51) de forma que

$$r = \frac{f}{6\pi\eta} = \frac{3.66\times10^{-8}\text{g s}^{-1}}{6\pi(1.002 \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1})} = 1.94\times10^{-9} \text{ m} = 1.93 \text{ nm}$$

Un método para medir los coeficientes de sedimentación macromolecular es por centrifugación, como se ilustra en la Figura 35.18. En este proceso, se sitúa una disolución de macromoléculas, inicialmente homogénea, en una centrífuga y se hace girar. Al proceder la sedimentación, resulta que en las regiones de la muestra más alejadas del eje de rotación se experimenta un crecimiento de la concentración de la macromolécula y la consiguiente reducción de concentración en las regiones de la muestra más próximas al eje de rotación. Se establece un límite entre estas dos capas de concentraciones y con el tiempo este límite se alejará del eje de rotación de la centrífuga. Si definimos x_b como el punto medio de la **capa límite** (Figura 35.18), existe la siguiente relación entre la posición de la capa límite y el tiempo de centrifugación:

$$\overline{s} = \frac{\text{v}_{x,ter}}{\omega^2 x} = \frac{\dfrac{dx_b}{dt}}{\omega^2 x_b}$$

$$\omega^2\overline{s}\int_0^t dt = \int_{x_{b,t=0}}^{x_{b,t}} \frac{dx_b}{x_b}$$

$$\omega^2\overline{s}t = \ln\left(\frac{x_{b,t}}{x_{b,t=0}}\right) \tag{35.57}$$

La Ecuación (35.57) sugiere que una representación de $\ln(x_b/x_{b,t=0})$ frente al tiempo dará lugar a una línea recta con pendiente igual a ω^2 veces el coeficiente de sedimentación. La determinación de los coeficientes de sedimentación por centrifugación límite se ilustra en el Problema Ejemplo 35.10.

PROBLEMA EJEMPLO 35.10

Se ha determinado el coeficiente de sedimentación de la lisozima por centrifugación a 55,000 rpm en agua a 20°C. Los siguientes datos se obtuvieron midiendo la posición de la capa límite en función del tiempo:

Tiempo (min)	x_b (cm)
0	6.00
30	6.07
60	6.14
90	6.21
120	6.28
150	6.35

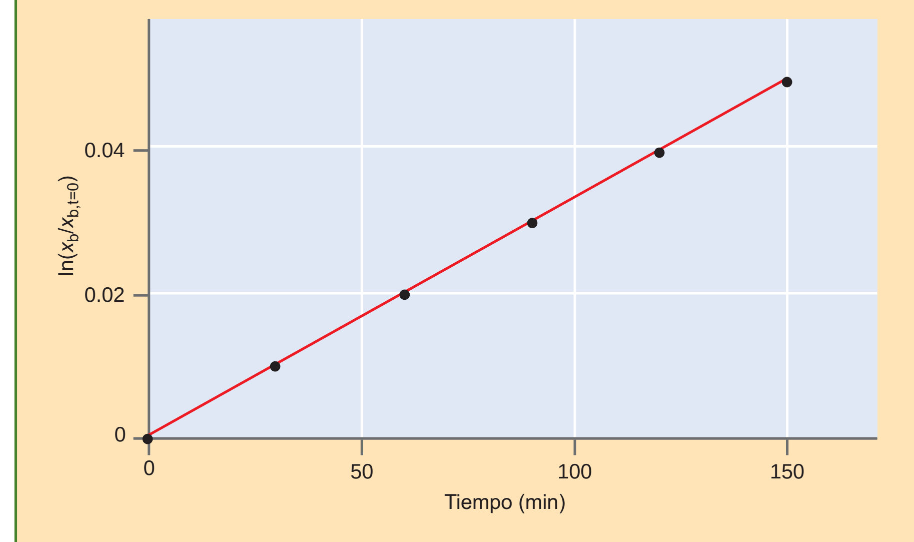
Usando estos datos, determine el coeficiente de sedimentación de la lisozima en agua a 20°C.

Solución

Primero, transformamos los datos para determinar $\ln(x_b/x_{b,t=0})$ en función del tiempo:

Tiempo (min)	x_b (cm)	$(x_b/x_{b,t=0})$	$\ln(x_b/x_{b,t=0})$
0	6.00	1	0
30	6.07	1.01	0.00995
60	6.14	1.02	0.01980
90	6.21	1.03	0.02956
120	6.28	1.04	0.03922
150	6.35	1.05	0.04879

La representación de $\ln(x_b/x_{b,t=0})$ frente al tiempo se muestra a continuación:



La pendiente de la línea en la representación precedente es 3.75×10^{-4} min^{-1}, que es igual a ω^2 veces el coeficiente de sedimentación:

$$3.75\times10^{-4}\ \text{min}^{-1} = 6.25\times10^{-6}\ \text{s}^{-1} = \omega^2\overline{s}$$

$$\overline{s} = \frac{6.25\times10^{-6}\ \text{s}^{-1}}{\omega^2} = \frac{6.25\times10^{-6}\ \text{s}^{-1}}{((55{,}000\ \text{rev min}^{-1})(2\pi\ \text{rad rev}^{-1})(0.0167\ \text{min s}^{-1}))^2}$$

$$\overline{s} = 1.88\times10^{-13}\,\text{s}$$

Finalmente, conociendo el coeficiente de sedimentación y el coeficiente de difusión, se puede determinar el peso molecular de una macromolécula. La Ecuación (35.56) se puede reagrupar para aislar el coeficiente de fricción:

$$f = \frac{m(1-\overline{V}\rho)}{\overline{s}} \tag{35.58}$$

El coeficiente de fricción se puede también expresar en términos del coeficiente de difusión [Ecuaciones (35.51) y (35.53)]:

$$f = \frac{kT}{D} \tag{35.59}$$

Igualando las Ecuaciones (35.58) y (35.59), el peso de la molécula está dado por

$$m = \frac{kT\overline{s}}{D(1-\overline{V}\rho)} \quad \text{o} \quad M = \frac{RT\overline{s}}{D(1-\overline{V}\rho)} \tag{35.60}$$

La Ecuación (35.60) impone que con los coeficientes de sedimentación y difusión, así como con el volumen específico de la molécula se puede determinar el peso molecular de una macromolécula.

35.10 Conducción iónica

La **conducción iónica** es un fenómeno de transporte en el que la carga eléctrica en forma de electrones o iones migra bajo la influencia de un potencial eléctrico. La cantidad de carga que migra es igual a la corriente eléctrica, I, que se define como la carga, Q, que migra en un intervalo de tiempo dado:

$$I = \frac{dQ}{dt} \tag{35.61}$$

La unidad usada para la corriente es el Amperio (A), que es igual a un culombio de carga por segundo:

$$1\ \text{A} = 1\ \text{C s}^{-1} \tag{35.62}$$

Recordemos que la carga de un electrón es 1.60×10^{-19} C. Por tanto, 1.00 A de corriente corresponde al flujo de 6.25×10^{18} electrones en un segundo. La corriente también se puede cuantificar por la densidad de corriente, j, definida como la cantidad de corriente que fluye a través de un conductor con una sección transversal de área A (Figura 35.19):

$$j = \frac{I}{\acute{A}rea} \tag{35.63}$$

En lo que resta de sección, el área de la sección transversal se escribirá como *Área* en lugar de A para evitar confusión con los Amperios.

La migración de carga se inicia por la presencia de una fuerza eléctrica, creada por un campo eléctrico. En la Figura 35.19, el campo eléctrico que atraviesa el conductor se genera usando una batería. La densidad de corriente es proporcional a la magnitud del campo eléctrico, E, y la constante de proporcionalidad se conoce como **conductividad eléctrica,** κ :

$$j = \kappa E \tag{35.64}$$

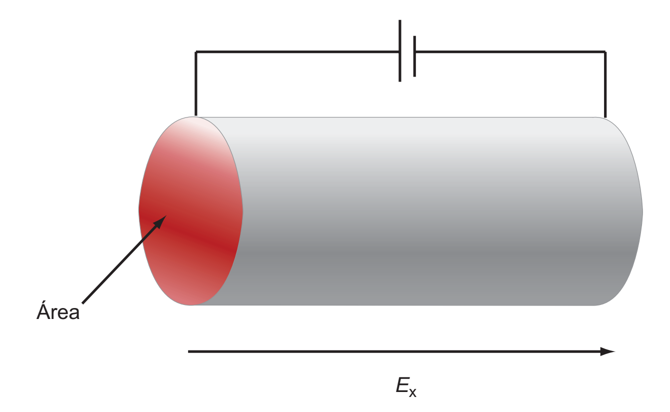


FIGURA 35.19
Sección transversal de un condctor que transporta corriente. El área de la sección transversal del conductor se indica por el área sombreada. También se muestra la dirección del campo eléctrico aplicado, E_x, creado por la batería.

Desgraciadamente, por convención la conductividad térmica y la eléctrica se denotan ambas mediante el símbolo κ. Por tanto, usaremos los términos *térmica* o *eléctrica* cuando discutamos la conductividad, para evitar confusión. La conductividad eléctrica tiene unidades de siemens por metro, o S m^{-1}, donde 1 S es igual a 1 Ω^{-1} (ohm^{-1}). Finalmente, la **resistividad,** ρ, de un material es la inversa de la conductividad eléctrica:

$$\rho = \frac{1}{\kappa} = \frac{E}{j} \tag{35.65}$$

La resistividad se expresa en unidades de Ω m. Consideremos la Figura 35.19 en la que se aplica un campo eléctrico E a un conductor cilíndrico con una sección transversal *Área* y una longitud l. Si el cilindro es de composición homogénea, el campo eléctrico y la densidad de corriente serán equivalente a través del conductor permitiéndonos escribir:

$$E = \frac{V}{l} \tag{35.66}$$

$$j = \frac{I}{Área} \tag{35.67}$$

En la Ecuación (35.66), V es la magnitud del potencial eléctrico, diferencia de potencial entre los extremos del conductor, comúnmente referido como voltaje. Sustituyendo las Ecuaciones (35.66) y (35.67) en la expresión de la resistividad, la Ecuación (35.65), da lugar a:

$$\rho = \frac{1}{\kappa} = \left(\frac{V}{I}\right)\frac{Área}{l} = R\frac{Área}{l} \tag{35.68}$$

En la Ecuación (35.68), se usó la ley de Ohm para reescribir V/I como R, la resistencia. Esta ecuación demuestra que la resistividad es proporcional a la resistencia del material, R, en unidades de Ω con una constante de proporcionalidad que es igual al área, A, de la sección transversal del conductor dividida por la longitud del conductor l.

¿Cómo se relaciona la conductividad eléctrica con el transporte? De nuevo, consideremos la aplicación de una batería a un conductor, como se muestra en la Figura 35.19. La batería producirá un campo eléctrico dentro del coductor, y la dirección del campo eléctrico se toma en la dirección x. El campo eléctrico se relaciona con el gradiente del potencial eléctrico como sigue:

$$E_x = -\frac{d\phi}{dx} \tag{35.69}$$

Usando esta definición, la Ecuación (35.64) se convierte en

$$\frac{1}{Área}\frac{dQ}{dt} = -\kappa\frac{d\phi}{dx} \tag{35.70}$$

El primer miembro de la Ecuación (35.70) es simplemente el flujo de carga a través del conductor en respuesta al gradiente de potencial eléctrico. La comparación de la Ecuación (35.70) con la Ecuación (35.1) demuestra que la conductividad iónica se describe exactamente como otro proceso de transporte. La constante de proporcionalidad entre el gradiente de potencial y el flujo de carga es la conductividad eléctrica.

Se puede profundizar en la naturaleza del transporte de carga en disolución mediante la medida de la conductividad de las disoluciones conteniendo iones. Las medidas se llevan a cabo usualmente, empleando una célula de conductividad, que simplemente es un recipiente en el que se sitúan dos electrodos de área y separación bien definidos y en el que se añade una disolución de electrolito (Figura 35.20). La resistencia de la célula de conductividad se mide generalmente usando corrientes alternas para limitar la aparición de productos de la electrolisis en los electrodos. La resistencia de la célula se mide usando un puente de Wheatstone como se ilustra en la Figura 35.20. El principio operativo de este circuito es que cuando los dos "brazos" del puente tienen igual resistencia, no fluye corriente entre los puntos A y B. En el ex-

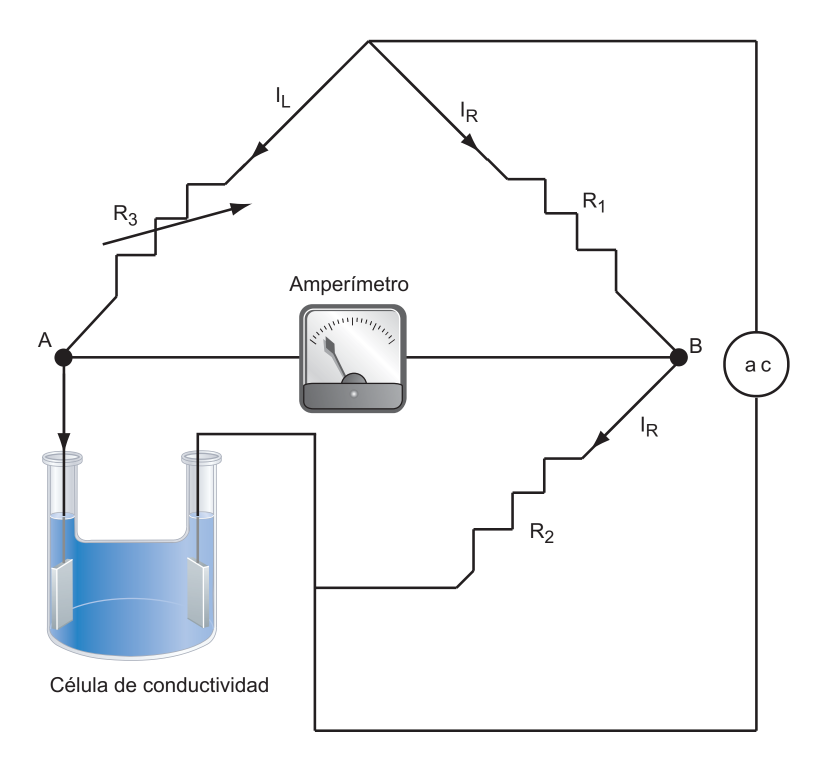


FIGURA 35.20
Esquema de un circuito eléctrico usado para llevar a cabo las medidas de la conductividad eléctrica. La disolución de interés se sitúa en la célula de conductividad, que se sitúa en uno de los brazos de un circuito puente de Wheatstone, que incluye R_3 y la célula. La resistencia R_3 se ajusta hasta que no fluye corriente entre los puntos A y B. En esas condiciones se puede determinar la resistencia de la célula.

perimento, se varía la resistencia R_3 hasta que ocurre esto. En estas condiciones, la resistencia de la célula está dada por

$$R_{célula} = \frac{R_2 R_3}{R_1} \tag{35.71}$$

Si se mide la resistencia de la célula, la conductividad eléctrica de la disolución se puede determinar usando la Ecuación (35.68).

La conductividad eléctrica de una disolución depende del número de iones presentes. La conductividad de las disoluciones iónicas se expresa como la **conductividad molar**, Λ_m, que se define como sigue:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \tag{35.72}$$

donde c es la concentración molar de electrolito. La conductividad molar tiene unidades de S m^2 mol^{-1}. Si κ es proporcional linealmente a la concentración de electrolito, entonces la conductividad molar será independiente de la concentración. La Figura 35.21 presenta la conductividad molar medida para una variedad de electrolitos en función de la concentración en agua a 25°C. Son inmediatamente evidentes dos tendencias: primero, ninguno de los electrolitos muestra una conductividad molar independiente de la concentración; segundo, la dependencia con la concentración de las diferentes especies indica que los electrolitos se pueden dividir en dos categorías. En la primera categoría están los **electrolitos fuertes,** que muestran un modesto decrecimiento de la conductividad molar con el aumento de la concentración. En la Figura 35.21, HCl, NaCl, KCl y $CuSO_4$ son todos electrolitos fuertes. En la segunda categoría están los **electrolitos débiles** representados por CH_3COOH en la Figura 35.21. La conductividad molar de los electrolitos débiles es comparable a la de un electrolito fuerte de baja concentración, pero decrece rápidamente con el aumento de la concentración. Nótese que una especie dada se puede comportar como electrolito fuerte o débil, dependiendo del disolvente empleado. En lo que queda de sección, discutimos la física subyacente en la conductividad de electrolitos fuertes y débiles.

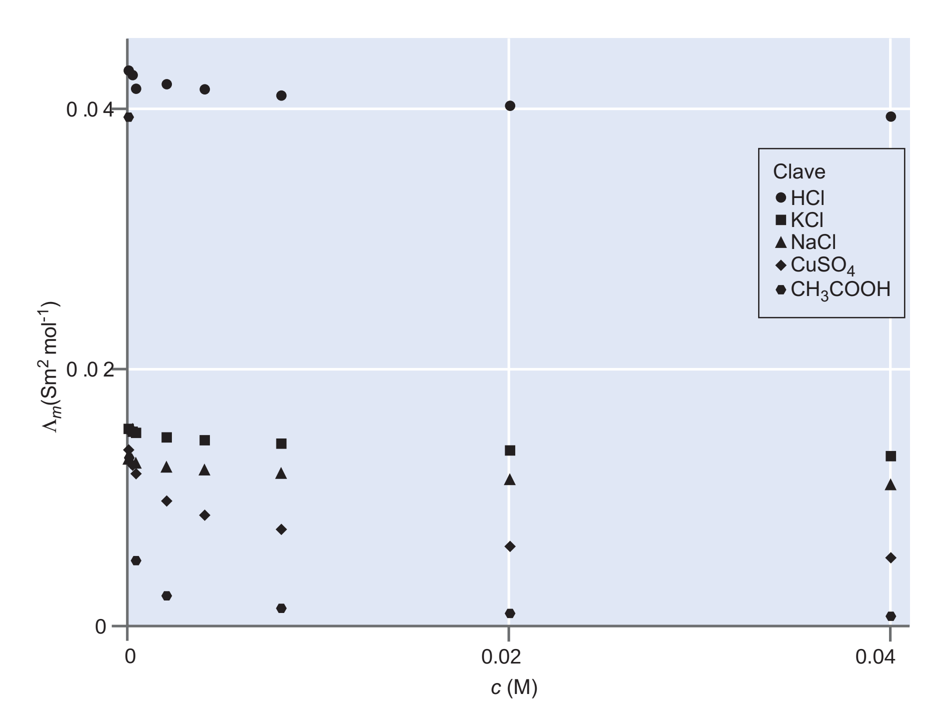


FIGURA 35.21
Conductividad molar, Λ_m, de varios compuestos en función de la concentración, c. Las medidas se llevaron a cabo en agua a 25°C. Nótese la suave reducción de Λ_m en función de la concentración de HCl, KCl, NaCl y $CuSO_4$. Este comportamiento es característico de un electrolito fuerte. En contraste, CH_3COOH muestra una reducción sustancial de Λ_m con el aumento de concentración, característica de un electrolito débil.

35.10.1 Electrolitos fuertes

La diferencia central entre electrolitos fuertes y débiles es la extensión de la formación de iones en disolución. Los electrolitos fuertes, incluyendo los sólidos iónicos (por ejemplo, KCl) y los ácidos/bases fuertes (por ejemplo, HCl), existen como especies iónicas en disolución y la concentración de electrolitos está directamente relacionada con la concentración de las especies iónicas en la disolución.

En 1900, Kohlrausch demostró que la dependencia de la conductividad molar de los electrolitos fuertes está bien descrita por la siguiente ecuación:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - K\sqrt{\frac{c}{c_0}} \tag{35.73}$$

Esta ecuación, conocida como **ley de Kohlrausch,** establece que la conductividad molar de los electrolitos fuertes decrece con la raíz cuadrada de concentración, con pendiente dada por la cantidad K. Se encuentra que la pendiente depende más de la estequiometría de los electrolitos (AB, AB_2, etc.) que de la composición. En la Ecuación (35.73), Λ_m^0 es la conductividad molar a dilución infinita y representa la conductividad molar esperada si las interacciones interiónicas estuvieran enteramente ausentes. Claramente, cualquier medida a dilución "infinita" es imposible de llevar a cabo; sin embargo, la ley de Kohlrausch muestra que Λ_m^0 se puede realmente determinar representando Λ_m en función de la raíz cuadrada de la concentración (referida a una concentración estándar, c_0, generalmente 1 M), y entonces extrapolar a $c = 0$. La Figura 35.22 presenta la conductividad molar de HCl, KCl y NaCl originalmente presentada en la Figura 35.21, pero ahora muestra la representación de Λ_m en función de $(c/c_0)^{1/2}$. La línea continua es un ajuste de los datos usando la ley de Kohlrausch, y evidencia la capacidad de esta ecuación para reproducir la dependencia de la concentración de Λ_m para electrolitos fuertes.

Kohlrausch fue también capaz de demostrar que para los electrolitos fuertes, la conductividad molar a dilución infinita se puede describir en términos de contribuciones de los constituyentes iónicos individuales, como sigue:

$$\Lambda_m^0 = \nu_+\lambda_+ + \nu_-\lambda_- \tag{35.74}$$

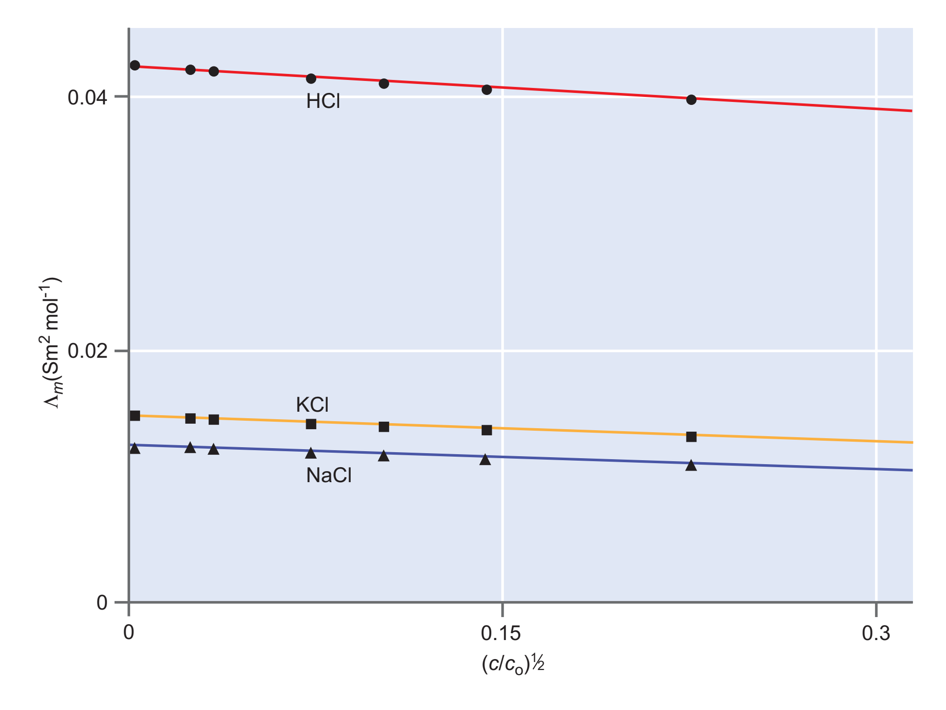


FIGURA 35.22
La conductividad molar Λ_m frente a la raiz cuadrada de la concentración para tres electrolitos fuertes: HCl, KCl y NaCl. Las líneas continuas son los ajustes de la ley de Kohlrausch [Ecuación (35.73)].

En la Ecuación (35.74), ν_+ y ν_- son el número de especies cargadas positiva y negativamente, respectivamente, en la fórmula empíricade un electrolito. Por ejemplo, $\nu_+ = \nu = 1$ para el NaCl, correspondiendo a Na^+ y Cl^-. La **conductancia iónica equivalente** de los cationes y aniones se denota mediante λ_+ y λ_-, respectivamente y representa la conductividad de un constituyente iónico individual del electrolito. La Ecuación (35.74) se conoce como **ley de migración independiente de los iones** y establece que en condiciones diluidas la conductividad molecular de un electrolito es igual a la suma de las conductividades de sus constituyentes iónicos. La Tabla 35.2 proporciona las conductividades molares de varios iones en disolución acuosa.

PROBLEMA EJEMPLO 35.11

¿Cuál es la conductividad molar esperada a dilución infinita para el $MgCl_2$?

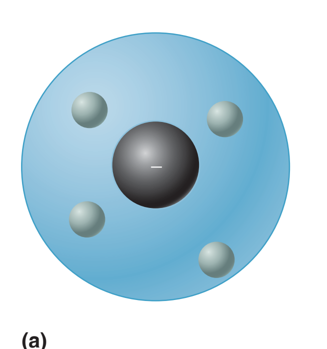
Solución

Usando la Ecuación (35.44) y los datos proporcionados en la Tabla 35.2:

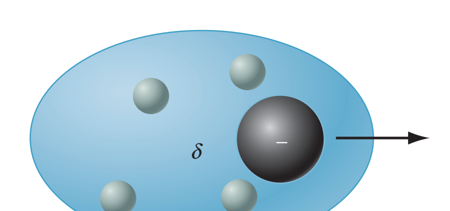
$$\begin{aligned}\Lambda_m^0(MgCl_2) &= 1\lambda(Mg^{2+}) + 2\lambda(Cl^-)\\ &= (0.0106\ \mathrm{S\,m^2\ mol^{-1}}) + 2(0.0076\ \mathrm{S\,m^2\ mol^{-1}})\\ &= 0.0258\ \mathrm{S\,m^2\ mol^{-1}}\end{aligned}$$

Determinándola mediante una representación de la conductividad frente a $(c/c_0)^{1/2}$, Λ_m^0 para el $MgCl_2$, es igual a 0.212 S m^2 mol^{-1}. La comparación de este valor con la conductividad molar esperada, calculada anteriormente, demuestra que el $MgCl_2$ se comporta como un electrolito fuerte en disolución acuosa.

¿Cuál es el origen de la dependencia con $c^{1/2}$ establecida en la ley de Kohlrausch? En las Secciones 10.3 y 10.4 se demostró que la actividad de los electrolitos demuestra una dependencia similar con la concentración y esta dependencia se relaciona con el apantallamiento dieléctrico, como expresa la ley límite de Debye–Hückel. Esta ley establece que el logaritmo natural de la actividad iónica es proporcional a la raiz cuadrada de la fuerza iónica de la disolución o concentración de iones. Un ión en disolución se caracteriza no sólo por el ión en sí mismo sino también por la atmósfera iónica que rodea al ión, como se dis-



(a)



(b)

FIGURA 35.23
Ión negativo en disolución y atmósfera iónica asociada. **(a)** en ausencia de campo eléctrico, el centro de carga positiva y negativa es idéntico. **(b)** Sin embargo, cuando hay presente un campo eléctrico, el movimiento del ión negativo produce un desplazamiento del centro de carga positiva y negativa. Este campo eléctrico local se opone al campo eléctrico aplicado de forma que se reduce la velocidad de la migración.

TABLA 35.2
Valores de la conductancia iónica equivalente de iones representativos

Ion	Λ (S m^2 mol^{21})	Ion	Λ (S m^2 mol^{-1})
H^+	0.0350	OH^-	0.0199
Na^+	0.0050	Cl^-	0.0076
K^+	0.0074	Br^-	0.0078
Mg^{+2}	0.0106	F-	0.0054
Cu^{+2}	0.0107	NO_3^-	0.0071
Ca^{+2}	0.0119	CO_3^{2-}	0.0139

cutió en el Capitulo 10 y se describe en la Figura 35.23. En la figura, un ión negativo está rodeado por unos pocos iones positivos muy próximos comprendidos en la atmósfera iónica. En ausencia del campo eléctrico, la atmósfera iónica será esféricamente simétrica, y los centros de carga positiva y negativa serán idénticos. Sin embargo, la aplicación de un campo producirá un movimiento de iones, y este movimiento creará dos efectos. Primero, consideremos la situación en la que un ión negativo de la Figura 35.23 migra y la atmósfera sigue la migración de este ión. La atmósfera iónica no es capaz de responder al movimiento de iones negativos instantáneamente y el retraso de la respuesta produce un desplazamiento de los centros de carga positiva y negativa. Este desplazamiento da lugar a un campo eléctrico local opuesto al campo aplicado. Correspondientemente, la velocidad de migración del ión y subsecuentemente la conductividad, se reducen. Este efecto se llama **efecto de relajación** y este término implica que hay asociada una dependencia del tiempo de este fenómeno. En este caso, es el tiempo que invierte la atmósfera iónica para responder al movimiento del ión negativo.

Se puede obtener información midiendo la escala de tiempo de la relajación de la atmósfera iónica, variando la frecuencia del campo eléctrico ac para estudiar la conductividad iónica. Un segundo efecto que reduce la velocidad de migración del ión es el **efecto electroforético.** Los iones cargados negativa y positivamente migrarán en direcciones opuestas, de forma que experimentará un crecimiento el rastro viscoso del ión. La reducción de la movilidad iónica que acompaña el crecimiento del rastro viscoso disminuirá la conductividad.

35.10.2 Electrolitos débiles

Los electrolitos débiles sufren sólo una conversión fraccionaria en sus constituyentes iónicos en disolución. El ácido acético, un ácido débil, es un ejemplo clásico de electrolito débil. Los ácidos débiles se caracterizan por una conversión incompleta a H_3O^+ y la base conjugada. La dependencia de Λ_m con la concentración de un electrolito débil se puede comprender considerando la extensión de la ionización. Para el caso de un ácido débil (HA) que se disocia en agua para formar H_3O^+ y la base conjugada (A^-), la ionización incompleta se puede factorizar en las concentraciones iónica y electrolítica del modo:

$$[H_3O^+] = [A^-] = \alpha c \tag{35.75}$$

$$[HA] = (1-\alpha)c \tag{35.76}$$

En las Ecuaciones (35.75) y (35.76), α es el grado de ionización (su valor está en el intervalo 0 a 1) y c es la concentración inicial de electrolito. Sustituyendo las Ecuaciones (35.75) y (35.76) en la expresión de la constante de equilibrio de un ácido débil resulta la Ecuación (35.77):

$$K_a = \frac{\alpha^2 c}{(1-\alpha)} \tag{35.77}$$

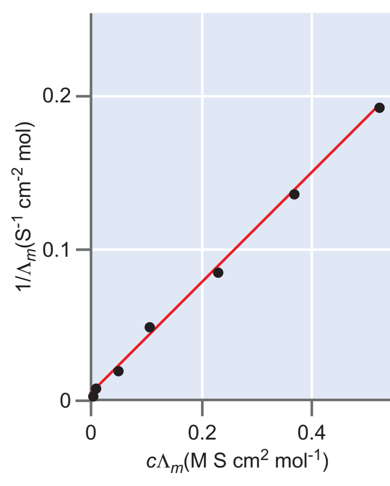


FIGURA 35.24
Comparación de la conductividad experimental y predicha del ácido acético (CH_3COOH) en función de la concentración, usando la ley de dilución de Ostwald de la Ecuación (35.80). La ordenada en el origen, es igual a $1/\Lambda_m^0$.

Resolviendo la Ecuación (35.77) para α se obtiene

$$\alpha = \frac{K_a}{2c}\left(\left(1+\frac{4c}{K_a}\right)^{1/2} - 1\right) \tag{35.78}$$

La conductividad molar de un electrolito débil a una concentración de electrolito dada, Λ_m, se relaciona con la conductividad molar a dilución infinita, Λ_m^0, por

$$\Lambda_m = \alpha\Lambda_m^0 \tag{35.79}$$

Usando las Ecuaciones (35.78) y (35.79), se puede determinar la dependencia con la concentración de la conductividad molar y compararla con el experimento. La relación entre Λ_m y c para un electrolito débil viene descrita por la **ley de dilución de Ostwald:**

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^0} + \frac{c\Lambda_m}{K_a(\Lambda_m^0)^2} \tag{35.80}$$

En la Figura 35.24 se presenta la comparación del comportamiento predicho dado por la Ecuación (35.80) con el experimento para el ácido acético ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$, $\Lambda_m^0 = 003957$ S m^{-2} mol^{-1}) y se observa un excelente acuerdo. La ley de dilución de Ostwald se puede usar para determinar la conductividad molar a dilución infinita para un ácido débil.

Para lecturas adicionales

Bird, R. B., W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena.* Wiley, New York, 1960.

Cantor, C. R., and P. R. Schimmel, *Biophysical Chemistry. Part II: Techniques for the Study of Biological Structure and Function.* W. H. Freeman, San Francisco, 1980.

Castellan, G. W., *Physical Chemistry.* Addison-Wesley, Reading, MA, 1983.

Crank, J., *The Mathematics of Diffusion.* Clarendon Press, Oxford, 1975.

Hirschfelder, J. O., C. F. Curtiss, and R. B. Bird, *The Molecular Theory of Gases and Liquids.* Wiley, New York, 1954.

Reid, R. C., J. M. Prausnitz, and T. K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids.* McGraw-Hill, New York, 1977.

Vargaftik, N. B., *Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases.* Wiley, New York, 1975.

Welty, J. R., C. E. Wicks, and R. E. Wilson, *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer.* Wiley, New York, 1969.

Vocabulario

auto difusión
capa límite
centrífuga
coeficiente de difusión
coeficiente de sedimentación
coeficiente de transporte
conductividad eléctrica
conducción iónica
conducción térmica
conductancia iónica equivalente
conductividad molar
conductividad térmica
difusión
ecuación de difusión
ecuación de Einstein–Smoluchowski
ecuación de Stokes–Einstein
efecto de relajación
efecto electroforético
electrolitos débiles
electrolitos fuertes
fenómeno de transporte
flujo
flujo laminar
flujo turbulento
ley de dilución de Ostwald
ley de Kohlrausch
ley de migración independiente de iones
ley de Poiseuille
movimiento browniano
paseo al azar
primera ley de Fick
segunda ley de difusión de Fick
resistividad
sedimentación
transporte de masa
viscosidad
viscosímetro de Ostwald
volumen específico

Cuestiones sobre conceptos

C35.1 ¿Cuál es la relación general entre el gradiente espacial de una propiedad del sistema y el flujo de esa propiedad?

C35.2 ¿Cuál es la expresión para el coeficiente de difusión, *D*, en términos de los parámetros de la teoría cinética de gases? ¿Cómo se espera que varíe *D* con un aumento de la masa molecular o la sección eficaz de colisión?

C35.3 Unas partículas están confinadas en un plano y se les permite que se difundan. ¿Cómo varía la densidad en número con la distancia al plano inicial?

C35.4 ¿Cómo varía la raíz cuadrada media de la distancia de difusión con el coeficiente de difusión? ¿Cómo varía esta cantidad con el tiempo?

C35.5 ¿Cuál es la expresión de la conductividad térmica en términos de los parámetros de las partículas deducidas a partir de la teoría cinética de gases?

C35.6 ¿Por qué se espera que la conductividad térmica de un gas ideal sea independiente de la presión? ¿Por qué la conductividad térmica de un gas ideal aumenta con $T^{1/2}$?

C35.7 Al describir la viscosidad, ¿qué cantidad del sistema se transporta? ¿Cuál es la expresión de la viscosidad en términos de los parámetros de las partículas deducida de la teoría cinética de gases?

C35.8 ¿Qué observable se usa para medir la viscosidad de un gas o un líquido?

C35.9 ¿Qué es el movimiento browniano?

C35.10 En la Ecuación de Stokes–Einstein que describe la difusión de partículas para partículas esféricas, ¿cómo depende el coeficiente de difusión de la viscosidad del fluido y el tamaño de las partículas?

C35.11 ¿Cuál es la diferencia entre un electrolito fuerte y uno débil?

C35.12 De acuerdo con la ley de Kohlrausch, ¿cómo cambia la conductividad molar de un electrolito fuerte con la concentración?

Problemas

P35.1 El coeficiente de difusión de CO_2 a 273 K y 1 atm es 1.00×10^{-5} m^2 s^{-1}. Estime la sección eficaz de colisión de CO_2 a partir de este coeficiente de difusión.

P35.2

a. El coeficiente de difusión de Xe a 273 K y 1 atm es 0.5×10^{-5} m^2 s^{-1}. ¿Cuál es la sección eficaz de colisión de Xe?

b. El coeficiente de difusión de N_2 es tres veces mayor que el de Xe en las mismas condiciones de presión y temperatura. ¿cuál es la sección eficaz de colisión de N_2?

P35.3

a. El coeficiente de difusión de la sacarosa en agua a 298 K es 0.522 10^{-9} m^2 s^{-1}. Determine el tiempo que en promedio invertirá una molécula de sacarosa para difundirse a una distancia rms de 1 mm.

b. Si el diámetro molecular de la sacarosa se toma como 0.8 nm, ¿cuál es el tiempo de un paso del paseo al azar?

P35.4

a. El coeficiente de difusión de la proteína lisozima (P.m. = 14.1 kg/mol) es 0.104×10^{-5} cm^2 s^{-1}. ¿Cuánto tardará esta proteína en difundirse a una distanica rms de 1 μm? Modele la difusión como un proceso tridimensional.

b. Usted va a llevar a cabo un experimento de microscopía en el que controlará la fluorescencia de una molécula de lisozima. La resolución espacial del microscopio es 1 μm. Intente controlar la difusión usando una cámara que es capaz de dar una imagen cada 60 s. ¿Es suficiente la velocidad de la cámara para detectar la difusión de una proteína lisozima a una longitud de 1 μm?

c. Suponga que en el experimento de microscopía del apartado (b) usted usa una fina capa de agua, de forma que la difusión está restringida a dos dimensiones. ¿Cuánto tardará una proteína en difundirse una distancia rms de 1en estas condiciones?

P35.5 Una disolución consta de 1 g de sacarosa en 10 mL de agua que se vierte en un cilindro graduado de 1 L con un radio de 2.5 cm. Entonces se llena el cilindro con agua pura.

a. La difusión de sacarosa se puede considerar difusión en una dimensión. Deduzca una expresión para la distancia media de difusión, x_{med}.

b. Determine x_{med} y x_{rms} para la sacarosa en periodos de tiempo de1 s, 1 min y 1 h.

P35.6 Una ventana de termovidrio consta de dos hojas de cristal separadas por un volumen relleno de aire (que modelamos como N_2 donde $\kappa = 0.0240$ J K^{-1} m^{-1} s^{-1}). Para una ventana de termovidrio que tiene 1 m^2 de área con una separación entre las hojas de cristal de 3 cm, ¿cuál es la pérdida de energía cuando:

a. el exterior de la ventana está a una temperatura de 10°C y el interior de la ventana está a una temperatura de 22°C?

b. el exterior de la ventana está a una temperatura de 220°C y el interior de la ventana está a una temperatura de 22°C?

c. se usa la misma temperatura diferencial del apartado (b) pero la ventana está llena de Ar ($\kappa = 0.0163$ J K^{-1} m^{-1} s^{-1}) en lugar de N_2?

P35.7 Dos placas de metal paralelas separadas por 1 cm se mantienen a 300 y 298 K, respectivamente. El espacio entre las placas se llena con N_2 ($\sigma = 0.430$ nm^2 y $C_{V,m} = 5/2\ R$). Determine el flujo de calor entre las dos placas en unidades de W cm^{-2}.

P35.8 Determine la conductividad térmica de las siguientes especies a 273 K y 1 atm:

a. Ar ($\sigma = 0.36$ nm^2)

b. Cl_2 ($\sigma = 0.93$ nm^2)

c. SO_2 ($\sigma = 0.58$ nm^2, geometría: angular)

Necesita determinar $C_{V,m}$ para las especies relacionadas. Puede suponer que los grados de libertad traslacional y rotacional están en el límite de alta temperatura, y que la contribución vibracional a $C_{V,m}$ se puede ignorar a esta temperatura.

P35.9 La conductividad térmica de Kr es 0.0087 J K^{-1} m^{-1} s^{-1} a 273 K y 1 atm. Estime la sección eficaz de colisión de Kr.

P35.10 La conductividad térmica de Kr es aproximadamente la mitad de la de Ar en idénticas condiciones de presión y temperatura. Ambos gases son monoatómicos, de forma que $C_{V,m} = 3/2\ R$.

a. ¿Por qué es de esperar que la conductividad térmica de Kr seas menor que la de Ar?

b. Determine la ratio de las secciones eficaces de colisión de Ar relativa a Kr, suponiendo condiciones de idéntica presión y temperatura.

c. Para Kr a 273 K a 1 atm, $\kappa = 0.0087$ J K^{-1} m^{-1} s^{-1}. Determine la sección eficaz de colisión de Kr.

P35.11

a. Determine la ratio de la conductividad térmica de N_2 ($\sigma = 0.43$ nm^2) a nivel del mar ($T = 300$ K, $P = 1$ atm) frente a la baja estratosfera ($T = 230$ K, $P = 0.25$ atm).

b. Determine la ratio de la conductividad térmica de N_2 a nivel del mar si $P = 1$ atm, pero la temperatura es 100 K. ¿Qué grados de libertad energéticos serán operativos a baja temperatura y cómo afectará a $C_{V,m}$?

P35.12 Las conductividades térmicas del acetileno (C_2H_2) y N_2 a 273 K y 1 atm son 0.01866 y 0.0240 J m^{-1} s^{-1} K^{-1}, respectivamente. Basado en estos datos, ¿cuál es la ratio de la sección eficaz de colisión del acetileno relativa a N_2?

P35.13

a. La viscosidad de Cl_2 a 293 K y 1 atm es 132 μP. Determine la sección eficaz de colisión de esta molécula basada en la viscosidad.

b. Dada su respuesta al apartado (a), estime la conductividad térmica de Cl_2 en las mismas condiciones de presión y temperatura.

P35.14

a. La viscosidad de O_2 a 293 K y 1 atm es 204 μP. ¿Cuál es la velocidad de flujo esperada a través de un tubo que tiene un radio de 2 mm, longitud de 10 cm, presión de entrada de 765 Torr, presión de salida de 760 Torr, con el flujo medido en el final de la salida del tubo?

b. Si se usara Ar ($\eta = 223\ \mu$P) en el aparato del apartado (a), ¿cuál sería la velocidad de flujo esperada? ¿Puede usted determinar la velocidad de flujo sin evaluar la ecuación de Poiseuille?

P35.15 El número de Reynolds (Re) se define como $\text{Re} = \rho\langle v_x\rangle d/\eta$, donde ρ y η son la densidad del fluido y viscosidad, respectivamente; d es el diámetro del tubo a través del cual fluye el fluido y $\langle v_x\rangle$ es la velocidad media. El flujo laminar se da cuando Re < 2000, el límite en el que se dedujeron las ecuaciones de la viscosidad del gas de este capítulo. El flujo turbulento se da cuando Re > 2000. Para las especies siguientes, determine el valor máximo de $\langle v_x\rangle$ para el que se da el flujo laminar:

a. Ne a 293 K ($\eta = 313\ \mu$P, ρ = el de un gas ideal) a través de un tubo de 2 mm de diámetro.

b. El agua líquida a 293 K ($\eta = 0.891$ cP, $\rho = 0.998$ g mL^{-1}) a través de un tubo de 2 mm de diámetro.

P35.16 La viscosidad de H_2 a 273 K a 1 atm es 84 μP. Determine las viscosidades de D_2 y HD.

P35.17 Un viscosímetro de Ostwald se calibra usando agua a 20°C ($\eta = 1.0015$ cP, $\rho = 0.998$ g mL^{-1}). Invierte 15 s en que el fluido caiga desde el nivel superior al inferior del viscosímetro. Un segundo líquido se sitúa entonces en el viscosímetro e invierte 37 s en que el fluido caiga entre los niveles. Finalmente, 100 mL del segundo líquido pesan 76.5 g. ¿Cuál es la viscosidad del líquido?

¿Cuánto invertirá en pasar 200 mL de H_2 a 273 K a través de 10 cm de largo de un tubo capilar de 0.25 mm si las presiones de entrada y salida del gas son 1.05 and 1.00 atm, respectivamente?

P35.19

a. Deduzca la relación general entre el coeficiente de difusión y viscosidad de un gas.

b. Dado que la viscosidad de Ar es 223 μP a 293 K y 1 atm, ¿cuál es el coeficiente de difusión?

P35.20

a. Deduzca la relación general entre la conductividad térmica y la viscosidad.

b. Dado que la viscosidad de Ar es 223 μP a 293 K y 1 atm, ¿cuál es la conductividad térmica?

c. Dado que la viscosidad de Ar es 223 μP a 293 K y 1 atm, ¿cuál es la conductividad térmica de Ne en estas mismas condiciones?

P35.21 Como se menciona en el texto, la viscosidad de los líquidos decrece cuando crece la temperatura. La ecuación empírica $\eta(T) = Ae^{E/RT}$ proporciona la relación entre la viscosidad y la temperatura de un líquido. En esta ecuación, A y E son constantes, refiriéndose E como la energía de activación del flujo.

a. ¿Cómo se puede usar la ecuación propuesta para determinar A y E dadas una serie de viscosidades frente a medidas de temperatura?

b. Use la respuesta del apartado (a) para determinar A y E para el benceno líquido dados los siguientes datos:

T (K)	η (cP)
5	0.826
40	0.492
80	0.318
120	0.219
160	0.156

P35.22 La mioglobina es una proteína que participa en el transporte de oxígeno. Para la mioglobina en agua a 20°C, $\bar{s}$ = 2.04×10^{-13} s, $D = 1.13 \times 10^{-11}$ m^2 s^{-1}, y $\bar{V} = 0.740$ cm^3 g^{-1}. La densidad del agua es 0.998 g cm^3 y la viscosidad es 1.002 cP a estas temperatura.

a. Usando la información proporcionada, estime el tamaño de la mioglobina.

b. ¿Cuál es el peso molecular de la mioglobina?

P35.23 Está interesado en purificar una muestra que contiene la proteína alcohol deshidrogenasa obtenida a partir del higado de caballo; sin embargo la muestra también contiene una segunda proteína, catalasa. Estas dos proteínas tienen las siguientes propiedades de transporte:

	Catalasa	Alcohol Deshidrogenasa
$\bar{s}$ (s)	11.3×10^{-13}	4.88×10^{-13}
D (m^2 s^{-1})	4.1×10^{-11}	6.5×10^{-11}
$\bar{V}$ (cm^3 g^{-1})	0.715	0.751

a. Determine el peso molecular de la catalasa y alcohol deshidrogenasa.

b. Tiene acceso a una centrífuga que puede proporcionar velocidades angulares hasta 35,000 rpm. Para la especie que espera que recorra la distancia mayor en el tubo de la centrífuga, determine el tiempo que invierte la centrífuga en un desplazamiento de 3 cm de la capa límite relativo a la posición inicial de 5 cm de la capa límite relativa, con respecto al eje de la centrífuga.

c. Para separar las proteínas, es preciso una separación de al menos 1.5 cm entre las capas límite asociadas a cada proteína. Usando su respuesta al apartado (b), ¿es posible separar las proteínas por centrifugación?

P35.24 La centrifugación límite se lleva a cabo a una velocidad angular de 40,000 rpm para determinar el coeficiente de sedimentación del citocromo c (M = 13,400 g mol^{-1}) en agua a 20°C ($\rho = 0.998$ g cm^3, $\eta = 1.002$ cP). Se obtienen los siguientes datos sobre la posición de la capa límite en función del tiempo:

Tiempo (h)	x_b (cm)
0	4.00
2.5	4.11
5.2	4.23
12.3	4.57
19.1	4.91

a. ¿Cuál es el coeficiente de sedimentación del citocromo c en estas condiciones?

b. El volumen específico del citocromo c es 0.728 cm^3 g^{-1}. Estime el tamaño del citocromo c.

P35.25 Se aplica una corriente de 2.00 A a una varilla metálica durante 30 s. ¿cuántos electrones pasan a través de un punto dado de la varilla durante este tiempo?

P35.26 Use los siguientes datos para determinar la conductancia a dilución infinita para el $NaNO_3$:

$$\Lambda_m^0(\text{KCl}) = 0.0149 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$
$$\Lambda_m^0(\text{NaCl}) = 0.0127 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$
$$\Lambda_m^0(\text{KNO}_3) = 0.0145 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

P35.27 Se obtienen los siguientes datos de conductividad molar para un electrolito:

Concentración (M)	Λ_m (S m^2 mol^{-1})
0.0005	0.01245
0.001	0.01237
0.005	0.01207
0.01	0.01185
0.02	0.01158
0.05	0.01111
0.1	0.01067

Determine si el electrolitos fuerte o débil y la conductividad del electrolito a dilución infinita.

P35.28 La conductividad molar del acetato de sodio, CH_3COONa, se mide en función de la concentración de agua a 298 K, y se obtienen los siguientes datos:

Concentración (M)	Λ_m (S m^2 mol^{-1})
0.0005	0.00892
0.001	0.00885
0.005	0.00857
0.01	0.00838
0.02	0.00812
0.05	0.00769
0.1	0.00728

¿El acetato de sodio es un electrolito fuerte o débil? Determine Λ_m^0 usando la metodología apropiada dependiendo de su respuesta.

P35.29 Partiendo de las Ecuaciones (35.47) y (35.48), deduzca la ley de dilución de Ostwald.

P35.30 Para un paseo al azar unidimensional, determine la probabilidad de que la partícula se haya movido seis pasos bien en la dirección $+x$ o $-x$ después de 10, 20 y 100 pasos.

P35.31 A principios de 1990, se propuso la fusión que implica al hidrógeno disuelto en paladio a temperatura ambiente, o *fusión fría,* como una nueva fuente de energía. Este proceso descansa en la difusión del H_2 en paladio. La difusión del hidrógeno gas se mide a través de una hoja de paladio de 0.005 cm de espesor con

una sección eficaz de 0.750 cm^2. En una cara de la hoja, se mantiene un volumen de gas a 298 K y se aplica 1 atm , mientras que por la otra cara de la hoja se aplica vacío. Después de 24 h, el volumen del hidrógeno gas decrece 15.2 cm^3. ¿Cuál es el coeficiente de difusión del hidrógeno gas en paladio?

P35.32 En la determinación de las conductividades molares, es conveniente definir la constante de la célula, K, como $K = l/A$ donde l es la separación entre los electrodos en la célula de conductividad, y A es el área de los electrodos.

a. Una disolución estándar de KCl (conductividad o $\kappa = 1.06296 \times 10^{-6}$ S m^{-1} a 298 K) se emplea para estandarizar la célula, y se mide una resistencia de 4.2156 Ω. ¿Cuál es la constante de la célula?

b. La misma célula se llena con una disolución de HCl y se mide una resistencia de 1.0326 Ω. ¿Cuál es la conductividad de la disolución de HCl?

P35.33 Las medidas de conductividad fueron uno de los primeros métodos usados para determinar la constante de autoionización del agua. La constante de autoionización del agua se mide mediante la siguiente ecuación:

$$K_w = a_{H^+}a_{OH^-} = \left(\frac{[H^+]}{1M}\right)\left(\frac{[OH^-]}{1M}\right)$$

donde a es la actividad de las especies, que es igual a la concentración real de las especies dividida por la concentración del estado estándar a dilución inifinita. Esta sustitución de concentraciones por actividades es una aproximación razonable dadas las pequeñas concentraciones de H^+ y OH^- que se producen en la autoionización.

a. Usando la expresión proporcionada, demuestre que la conductividad del agua pura se puede escribir como.

$$\Lambda_m(\mathrm{H_2O}) = (1M)K_w^{1/2}(\lambda(\mathrm{H^+}) + \lambda(\mathrm{OH^-}))$$

b. Kohlrausch y Heydweiller midieron la conductividad del agua en 1894 y determinaron que $\Lambda_m(\mathrm{H_2O}) = 5.5 \times 10^{-6}$ S m^{-1} a 298 K. Usando la información de la Tabla 35.2 determine K_w.

Simulaciones, animaciones y problemas basados en la Web

W35.1 En este problema, la dependencia en una dimensión de la concentración en función del tiempo se describe como predice la segunda ley de Fick de la difusión. Específicamente, se investiga la variación de la densidad del número de partículas en función de la distancia con el tiempo y la constante de difusión D. Se llevan a cabo las comparaciones de la distribución completa para x_{rms} para ilustrar el comportamiento de x_{rms} con el tiempo y D.

CAPÍTULO 36

Cinética Química elemental

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

En los Capítulos 36 y 37 se discute la evolución de un sistema hacia el equilibrio en térinos de la composición química. La cuestión central de interés en Cinética Química es quizás la primera que se formula para cualquier reacción química: ¿cómo conseguir que los reactantes lleguen a los productos? En Cinética Química, esta cuestión se responde determinando la escala de tiempo y el mecanismo de una reacción química. En este capítulo se presentan las herramientas básicas de este campo. Primero, se discuten las velocidades de reacción y sus métodos de determinación. A continuación, se presenta el concepto de mecanismo de reacción en términos de las etapas de reacción elementales. Se destacan las aproximaciones utilizadas para describir las etapas de reacción elementales, incluyendo las expresiones de velocidad integradas y los métodos numéricos. Se describen los tipos de reacción básicos, tales como las unidireccionales, las secuenciales y las reacciones paralelas. Se introduce la posibilidad de las reacciones inversas y se usan estas reacciones para establecer la definición cinética de equilibrio. Finalmente, se describen las dinámicas de reacción por medio de las superficies de energía potencial y se introducen los conceptos de la teoría del complejo activado. Las ideas presentadas aquí proporcionan una “herramienta” que se empleará para describir las reacciones complejas en el Capítulo 37. ■

36.1 Introducción a la Cinética

En el capítulo previo, se discutió la evolución de las propiedades físicas de un sistema hacia el equilibrio. En los fenómenos de transporte, el sistema sufre la relajación sin un cambio de composición química. Los fenómenos de transporte a veces se refieren como cinética física para indicar que las propiedades del sistema evolucionan pero no la composición del mismo. En este capítulo y en el siguiente, nos centramos en la cinética química donde la composición del sistema evoluciona con el tiempo.

La **Cinética Química** implica el estudio de las velocidades y mecanismos de las reacciones químicas. Esta área supone un salto importante en la discusión de las reacciones químicas realizadas hasta este momento. Las descripciones termodinámicas de las reacciones químicas implican a la energía de Gibbs o Helmholtz de una reacción y las correspondientes constantes de equilibrio. Estas cantidades son suficientes para predecir las concentraciones de reactantes y productos en el equilibrio, pero son de poca utilidad para determinar la escala de tiempo en la que ocurren las reacciones químicas. Esto es, la Termodinámica puede establecer que una reacción es espontánea, pero ¿ocurre en 10^{-15} s (un femtosegundo, la escala de tiempo de las reacciones químicas más rápidas que se conocen hasta la fecha) o 10^{15} s (la edad del Universo)? La respuesta a esta cuestión está ligada al dominio de la Cinética Química.

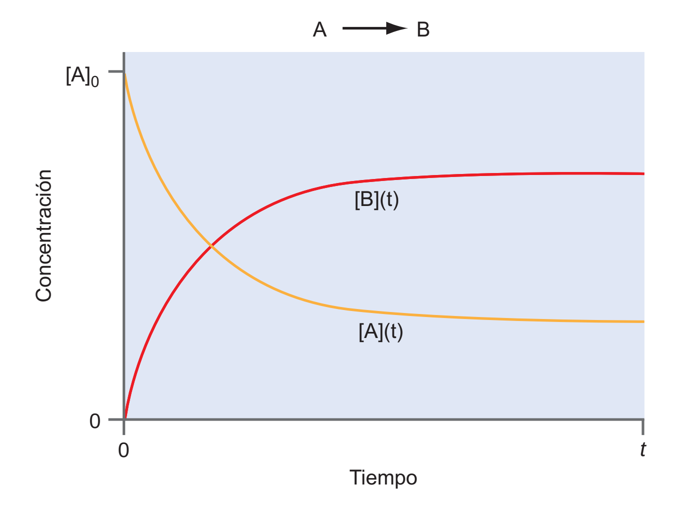


FIGURA 36.1
Concentración en función del tiempo para la conversión del reactante A en el producto B. La concentración de A a $t = 0$ es $[A]_0$, y la concentración de B es cero. Conforme procede la reacción, la desaparición de A conlleva la formación de B.

En el curso de una reacción química, la concentración cambia con el tiempo conforme los "reactantes" se transforman en "productos." La Figura 36.1 presenta posiblemente la primera reacción química de cualquier un curso de química general: la conversión del reactante A en el producto B. La figura ilustra que, conforme la reacción procede, se observa una disminución de la concentración de reactante y el correspondiente aumento de la concentración de producto. Una forma de describir este proceso es definir la velocidad de cambio de concentración con el tiempo, una cantidad que se refiere como velocidad de reacción.

La idea central tras la Cinética Química es esta: controlando la velocidad a la que discurren las reacciones químicas y determinando la dependencia de esta velocidad con los parámetros del sistema, tales como la temperatura, concentración y presión, podemos profundizar en el mecanismo de reacción. La Cinética Química experimental incluye la medida y análisis de la dinámica de la reacción química. Además de los experimentos, se ha llevado a cabo una cantidad sustancial de trabajo teórico para comprender los mecanismos de reacción y la física subyacente que gobierna las velocidades de las transformaciones químicas. La sinergia entre la cinética experimental y teórica ha proporcionado importantes avances en este campo. Finalmente, la importancia de la Cinética Química se evidencia por su aplicación en, prácticamente, todas las áreas de la Química. Su aparición en áreas tales como la catálisis enzimática, procesado de materiales y la química atmosférica demuestra que la Cinética Química es una rama importante dentro de la química física.

36.2 Velocidades de reacción

Consideremos la siguiente reacción química genérica:

$$aA + bB + ... \rightarrow cC + dD + ... \tag{36.1}$$

En la Ecuación (36.1), las mayúsculas indican una especie química y las minúsculas representan el correspondiente coeficiente estequiométrico de las especies en la reacción ajustada. Las especies a la izquierda y a la derecha de la flecha se refieren como *reactantes* y *productos,* respectivamente. El número de moles de una especie en cualquier momento de la reacción viene dado por

$$n_i = n_i^o + \nu_i \xi \tag{36.2}$$

donde n_i es el número de moles de la especie i en cualquier momento durante la reacción, n_i^o es el número de moles de la especie i presente antes de iniciarse la reacción , ν_i está relacionado con el coeficiente estequiométrico de la especie i, y ξ representa el avance de la reacción y es igual a cero al comienzo de ésta. La variable avance nos permite cuantificar la velocidad

de la reacción con respecto a cualqueira de las especies, al margen de la estequiometría (*véase* la discusión posterior). Para la reacción descrita en la Ecuación (36.1), los reactantes se consumen y los productos se forman durante la reacción. Para asegurar que este comportamiento se refleja en la Ecuación (36.2), ν_i se hace igual al coeficiente estequiométrico de los reactantes cambiado de signo e igual al coeficiente estequiométrico de los productos.

La evolución en el tiempo de las concentraciones de los reactantes y los productos se cuantifica derivando ambos miembros de la Ecuación (36.2) con respecto al tiempo:

$$\frac{dn_i}{dt} = \nu_i \frac{d\xi}{dt} \tag{36.3}$$

La **velocidad de reacción** se define como el cambio en el avance de la reacción con el tiempo:

$$Velocidad = \frac{d\xi}{dt} \tag{36.4}$$

Con esta definición, la velocidad de reacción con respecto al cambio en el número de moles de una especie dada con el tiempo es

$$Velocidad = \frac{1}{\nu_i}\frac{dn_i}{dt} \tag{36.5}$$

Como ejemplo de cómo se define la velocidad de reacción relativa al cambio de moles de reactante o producto con el tiempo, consideremos la siguiente reacción:

$$4NO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2N_2O_5(g) \tag{36.6}$$

La velocidad de reacción se puede expresar con respecto a cualquier especie en la Ecuación (36.6):

$$Velocidad = -\frac{1}{4}\frac{dn_{NO_2}}{dt} = -\frac{dn_{O_2}}{dt} = \frac{1}{2}\frac{dn_{N_2O_5}}{dt} \tag{36.7}$$

Nótese la convención de signo del coeficiente para los reactantes y productos: negativo para reactantes y positivo para productos. También, nótese que la velocidad de reacción se puede definir con respecto a ambos reactantes y productos. En nuestro ejemplo, 4 moles de NO_2 reaccionan con 1 mol de O_2 para producir 2 moles de N_2O_5. Por tanto, la **velocidad de conversión** de NO_2 será cuatro veces mayor que la velocidad de conversión de O_2. Pese a que las velocidades de conversión son diferentes, la velocidad de reacción definida con respecto a cualquiera de las especies será la misma. Además, como ambos NO_2 y O_2 son ambos reactantes, el cambio en los moles de estas especies con respecto al tiempo es negativo. Sin embargo, usando el coeficiente estequiométrico negativo, la velocidad de reacción definida con respecto a los reactantes será una cantidad positiva.

En la aplicación de la Ecuación (36.5) para definir la velocidad de reacción, se debe emplear una serie de coeficientes estequiométricos; sin embargo, estos coeficientes no son únicos. Por ejemplo, si multiplicamos ambos miembros de la Ecuación (36.6) por un factor 2, la expresión de la velocidad de conversión cambiará también. Generalmente, en un problema de cinética dado se eligen una serie de coeficientes para la reacción ajustada y se usan esos coeficientes, consistentemente.

Tal y como la hemos definico, la velocidad de reacción es una propiedad extensiva; por tanto, depende del tamaño del sistema. La velocidad se puede hacer intensiva dividiendo la Ecuación (36.5) por el volumen del sistema:

$$R = \frac{Velocidad}{V} = \frac{1}{V}\left(\frac{1}{\nu_i}\frac{dn_i}{dt}\right) = \frac{1}{\nu_i}\frac{d[i]}{dt} \tag{36.8}$$

En la Ecuación (36.8), R es la velocidad de reacción intensiva. La última igualdad de la Ecuación (36.8) se obtiene reconociendo que los moles de la especie i por unidad de volumen, simplemente es la molaridad de la especie i, o $[i]$. La Ecuación (36.8) es la definición de velocidad de reacción a volumen constante. Para especies en disolución, la aplicación de la Ecuación (36.8) define la velocidad de reacción con claridad, pero se puede usar también para gases, como ilustra el Problema Ejemplo 36.1.

PROBLEMA EJEMPLO 36.1

La descomposición del acetaldehído está dada por la siguiente reacción ajustada:

$$CH_3COH(g) \rightarrow CH_4(g) + CO(g)$$

Defina la velocidad de reacción con respecto a la presión del reactante.

Solución

Comenzando con la Ecuación (36.2) y centrándonos en el reactante acetaldehído, obtenemos

$$n_{CH_3COH} = n^o_{CH_3COH} - \xi$$

Usando la ley de los gases ideales, la presión del acetaldehido se expresa como

$$P_{CH_3COH} = \frac{n_{CH_3COH}}{V} RT = [CH_3COH]RT$$

Por tanto, la presión está relacionada con la concentración mediante la cantidad RT. Sustituyendo este resultado en la Ecuación (36.8) con $\nu_i = 1$ se obtiene

$$R = \frac{Velocidad}{V} = -\frac{1}{\nu_{CH_3COH}} \frac{d[CH_3COH]}{dt}$$

$$= -\frac{1}{RT} \frac{dP_{CH_3COH}}{dt}$$

36.3 Leyes de velocidad

Comenzamos nuestra discusión sobre las leyes de velocidad con unas cuantas definiciones importantes. La velocidad de una reacción depende generalmente de la temperatura, presión y concentraciones de las especies involucradas en la reacción. Además, la velocidad puede depender de la fase o fases en las que ocurre la reacción. Las reacciones homogéneas tienen lugar en una única fase, mientras que las reacciones heterogéneas implican más de una fase. Las reacciones que implican una superficie son ejemplos clásicos de reacciones heterogéneas. Limitaremos nuestra discusión inicial a las reacciones homogéneas, y la reactividad heterogénea se discutirá en el Capítulo 37. Para la mayoría de las reacciones homogéneas, se puede escribir una relación empírica entre las concenrtraciones de los reactantes y la velocidad de la reacción química. Esta relación se conoce como **ley de velocidad,** y para la reacción mostrada en la Ecuación (36.1) se escribe como

$$R = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}... \qquad (36.9)$$

donde [A] es la concentración del reactante A, [B] es la concentración del reactante B y así sucesivamente. La constante α se conoce como **orden de reacción** con respecto a la especie A, β es el orden de reacción con respecto a la especie B, y así sucesivamente. El orden de la reacción global es igual a la suma de los órdenes de reacción individuales ($\alpha + \beta + ...$). Finalmente, la constante k se refiere como **constante de velocidad** de la reacción. La constante de velocidad es independiente de la concentración, pero depende de la presión y la temperatura, como se discutirá más tarde en la Sección 36.9.

Los órdenes de reacción indican la dependencia con la concentración de la velocidad de reacción. El orden de reacción puede ser entero, cero o fraccionario. *Es importante destacar que los órdenes de reacción no tienen relación con los coeficientes estequiométricos y están determinados por el experimento.* Por ejemplo, reconsideremos la reacción del dióxido de nitrógeno con el oxígeno molecular [Ecuación (36.6)]:

$$4NO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2N_2O_5(g)$$

La expresión de la ley de velocidad determinada experimentalmente para esta reacción es

$$R = k[NO_2]^2[O_2]$$

TABLA 36.1

Relación entre la ley de velocidad, el orden de la reacción y la constante de velocidad, k*

Ley de velocidad	Orden	Unidades de k
Velocidad = k	Cero	M s^{-1}
Velocidad = k[A]	Primer orden con respecto a A Primer orden global	s^{-1}
Velocidad = $k[A]^2$	Segundo orden con respecto a A Segundo orden global	M^{-1} s^{-1}
Velocidad = k[A][B]	Primer orden con respecto a A Primer orden con respecto a B Segundo orden global	M^{-1} s^{-1}
Velocidad = k[A][B][C]	Primer orden con respecto a A Primer orden con respecto a B Primer orden con respecto a C Tercer orden global	M^{-2} s^{-1}

*En las unidades de k, M representa mol L^{-1} o moles por litro.

Esto es, la reacción es de segundo orden con respecto a NO_2, primer orden con respecto a O_2 y globalmente de tercer orden. Nótese que los órdenes de reacción no son iguales a los coeficientes estequiométricos. *La dependencia de las leyes de velocidad con los reactantes se deben determinar experimentalmente* sin que sirva de información la estequiometría de la reacción.

En la expresión de la ley de velocidad de la Ecuación (36.9), la constante de velocidad hace de constante de proporcionalidad entre las concentraciones de las distintas especies y la velocidad de reacción. La inspección de la Ecuación (36.8) demuestra que la velocidad de la reacción tendrá *siempre* unidades de concentración tiempo^{-1}. Por tanto, las unidades de k deben cambiar con respecto al orden global de la reacción para asegurar que la velocidad de reacción tenga las unidades correctas. En la Tabla 36.1 se presenta la relación entre la expresión de la ley de velocidad, el orden y las unidades de k.

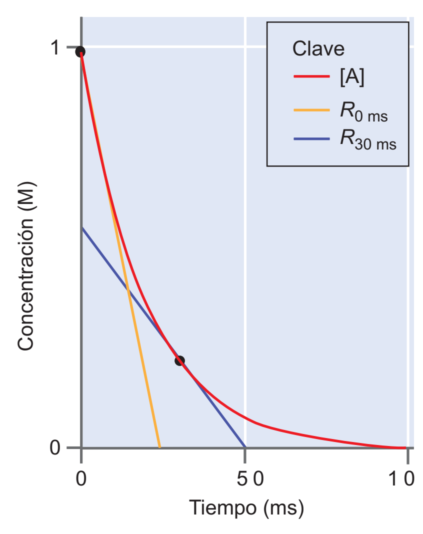


FIGURA 36.2
Medida de la velocidad de reacción. Se presenta la concentración de reactante A en función del tiempo. La velocidad R es igual a la pendiente de la tangente de esta curva. Esta pendiente depende del tiempo al que se determina la tangente. La tangente determinada a los 30 ms de reacción se representa por la línea azul y la tangente a $t = 0$ mediante una línea amarilla.

36.3.1 Medida de las velocidades de reacción

Dadas las definiciones de la velocidad de reacción y la ley de velocidad proporcionadas por las Ecuaciones (36.8) y (36.9), es importante la la determinación de la velocidad de la reacción. Para ilustrar este punto, consideremos la siguiente reacción:

$$A \xrightarrow{k} B \tag{36.10}$$

La velocidad de esta reacción en términos de [A] viene dada por

$$R = -\frac{d[A]}{dt} \tag{36.11}$$

Además, supongamos que los experimentos demuestran que la reacción es de primer orden en A, primer orden global y $k = 40\ s^{-1}$ de forma que

$$R = k[A] = (40\ s^{-1})[A] \tag{36.12}$$

La Ecuación (36.11) establece que la velocidad de la reacción es igual al opuesto de la derivada con respecto al tiempo de [A]. Imaginemos que llevamos a cabo el experimento en el que [A] se mide en función del tiempo como se muestra en la Figura 36.2. La derivada de la Ecuación (36.11) es simplemente la pendiente de la tangente de la curva de concentración para un tiempo específico. Por tanto, la velocidad de reacción dependerá del tiempo al que se determina la velocidad. La Figura 36.2 presenta una medida de la velocidad en dos tiempos, $t = 0$ ms (1 ms =

10^{-3} s) y $t = 30$ ms. A $t = 0$ ms, la velocidad de reacción está dada por el opuesto de la pendiente de la tangente a la curva correspondiente al cambio de [A] con el tiempo, por la Ecuación (36.11):

$$R_{t=0} = -\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = 40\ \mathrm{M\,s^{-1}}$$

Sin embargo, cuando se mide a 30 ms la velocidad es

$$R_{t=30\,\mathrm{ms}} = -\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = 12\ \mathrm{M\,s^{-1}}$$

Nótese que la velocidad de reacción decrece con el tiempo. Este comportamiento es una consecuencia directa del cambio de [A] en función del tiempo, como se espera según la ley de velocidad de la Ecuación (36.8). Específicamente, a $t = 0$,

$$R_{t=0} = 40\ \mathrm{s^{-1}}[\mathrm{A}]_{t=0} = 40\ \mathrm{s^{-1}}\ (1\ \mathrm{M}) = 40\ \mathrm{M\,s^{-1}}$$

Sin embargo, para $t = 30$ ms la concentración de A decrece a 0.3 M de forma que la velocidad es

$$R_{t=30\,\mathrm{ms}} = 40\ \mathrm{s^{-1}}[\mathrm{A}]_{t=30\,\mathrm{ms}} = 40\ \mathrm{s^{-1}}(0.3\ \mathrm{M}) = 12\ \mathrm{M\,s^{-1}}$$

Esta diferencia de velocidad pone de manifiesto una cuestión importante dentro de la cinética: ¿cómo definimos la velocidad de reacción si dicha velocidad cambia con el tiempo? Una convención es definir la velocidad antes de que las concentraciones de los reactantes hayan sufrido un cambio sustancial con respecto a sus valores iniciales. La velocidad de reacción obtenida en tales condiciones se conoce como **velocidad inicial.** La velocidad inicial en el ejemplo previo es la determinada a $t = 0$. En lo que resta de nuestra discusión sobre cinética, se identificará la velocidad de reacción con la velocidad inicial. Sin embargo, la constante de velocidad es independiente de la concentración; por tanto, si son conocidas la constante de velocidad, las concentraciones y la ley de velocidad se puede determinar a cualquier tiempo la velocidad de reacción .

36.3.2 Determinación de los órdenes de reacción

Consideremos la siguiente reacción:

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \xrightarrow{k} \mathrm{C} \tag{36.13}$$

La expresión de la ley de velocidad de esta reacción es

$$R = k[\mathrm{A}]^{\alpha}[\mathrm{B}]^{\beta} \tag{36.14}$$

¿Cómo se puede determinar el orden de reacción con respecto a A y B? Primero, nótese que la medida de la velocidad para una concentración de A y B no proporciona por sí misma una medida de α y β porque tenemos sólo una ecuación [Ecuación (36.14)], pero dos cantidades desconocidas. Por tanto, la determinación del orden de reacción implica la medida de la velocidad de reacción para varios valores de concentraciones. Esta aproximación supone que se pueden variar las concentraciones de los reactantes, pero en algunas reacciones esto no es posible. En ese caso, discutiremos brevemente otra aproximación. Supongamos por el momento que las concentraciones de los reactantes se pueden variar. La cuestión entonces es ¿qué concentraciones se usarán para determinar la velocidad de reacción? Una respuesta a esta cuestión se conoce como el **método de aislamiento.** En esta aproximación, la reacción se lleva a cabo con todas las especies en exceso salvo una de ellas . En estas condiciones, sólo la concentración de una de las especies variará significativamente durante la reacción. Por ejemplo, consideremos la reacción A + B mostrada en la Ecuación (36.13). Imaginemos que llevamos a cabo el experimento en el que la concentración inicial de A es 1.00 M y de B es 0.01 M. La velocidad de la reacción será cero cuando se haya consumido todo el reactante B; sin embargo, la concentración de A sólo se habrá reducido a 0.99 M, una ligera reducción respecto a la concentración inicial. Este simple ejemplo demuestra que la concentración de las especies presentes en exceso será esencialmente constante en el tiempo. Esta independencia del tiempo sim-

plifica la expresión de la velocidad de reacción porque ésta dependerá sólo de la concentración de las especies que no están en exceso. En nuestra reacción ejemplo donde A está en exceso, la Ecuación (36.14) simplifica a

$$R = k'[\mathrm{B}]^{\beta} \tag{36.15}$$

En la Ecuación (36.15), k' es el producto de la constante de velocidad original por $[\mathrm{A}]^{\alpha}$, ambas independientes del tiempo. Aislando los resultados de la dependencia de la velocidad de reacción con [A] se determina el orden de reacción con respecto a B midiendo la velocidad de reacción conforme cambia [B]. Desde luego, el método de aislamiento se puede aplicar fácilmente para determinar α llevando a cabo las medidas con exceso de B.

Una segunda estrategia que se emplea para determinar los órdenes de reacción se conoce como el **método de las velocidades iniciales.** En esta aproximación, se cambia la concentración de un único reactante mientras que se mantienen constantes todas las demás concentraciones, y se mide la velocidad inicial de la reacción. La variación de la velocidad inicial en función de la concentración se analiza entonces, para determinar el orden de la reacción con respecto al reactante cuya concentración inicial varía. Consideremos la reacción descrita en la Ecuación (36.13). Para determinar el orden de reacción respecto a cada reactante, la velocidad de reacción se mide variando [A] y manteniendo constante la concentración de B. Entonces se compara la velocidad de reacción a dos valores diferentes de [A] para determinar el orden de la reacción con respecto a A como sigue:

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{k[\mathrm{A}]_1^{\alpha}[\mathrm{B}]_0^{\beta}}{k[\mathrm{A}]_2^{\alpha}[\mathrm{B}]_0^{\beta}} = \left(\frac{[\mathrm{A}]_1}{[\mathrm{A}]_2}\right)^{\alpha}$$

$$\ln\left(\frac{R_1}{R_2}\right) = \alpha \ln\left(\frac{[\mathrm{A}]_1}{[\mathrm{A}]_2}\right) \tag{36.16}$$

Nótese que [B] y k son iguales en las dos medidas; por tanto, se cancelan cuando se evalúa la ratio de las velocidades de reacción iniciales. Usando la Ecuación (36.16) se determina fácilmente el orden de la reacción con respecto a A. Se puede llevar a cabo un experimento similar para determinar β donde [A] se mantiene constante y se mide la dependencia de la velocidad de reacción inicial con [B].

PROBLEMA EJEMPLO 36.2

Usando los siguientes datos para la reacción ilustrada en la Ecuación (36.13), determine el orden de la reacción con respecto a A y B, y la constante de velocidad de la reacción:

[A] (M)	[B] (M)	Velocidad inicial(M s^{-1})
2.30×10^{-4}	3.10×10^{-5}	5.25×10^{-4}
4.60×10^{-4}	6.20×10^{-5}	4.20×10^{-3}
9.20×10^{-4}	6.20×10^{-5}	1.70×10^{-2}

Solución

Usando las dos últimas entradas de la tabla, el orden de la reacción con respecto a A es

$$\ln\left(\frac{R_1}{R_2}\right) = \alpha \ln\left(\frac{[\mathrm{A}]_1}{[\mathrm{A}]_2}\right)$$

$$\ln\left(\frac{4.20\times10^{-3}}{1.70\times10^{-2}}\right) = \alpha \ln\left(\frac{4.60\times10^{-4}}{9.20\times10^{-4}}\right)$$

$$-1.398 = \alpha(-0.693)$$

$$2 = \alpha$$

Usando este resultado y las dos primeras entradas de la tabla, el orden de la reacción con respecto a B está dado por

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{k[A]_1^2[B]_1^\beta}{k[A]_2^2[B]_2^\beta} = \frac{[A]_1^2[B]_1^\beta}{[A]_2^2[B]_2^\beta}$$

$$\left(\frac{5.25\times10^{-4}}{4.20\times10^{-3}}\right) = \left(\frac{2.30\times10^{-4}}{4.60\times10^{-4}}\right)^2\left(\frac{3.10\times10^{-5}}{6.20\times10^{-5}}\right)^\beta$$

$$0.500 = (0.500)^\beta$$

$$1 = \beta$$

Por tanto, la reacción es de segundo orden en A, primer orden en B y tercer orden global. Con los datos de cualquier fila de la tabla, la constante de velocidad se determina fácilmente:

$$R = k[A]^2[B]$$

$$5.2\times10^{-4}\,\text{Ms}^{-1} = k(2.3\times10^{-4}\,\text{M})^2(3.1\times10^{-5}\,\text{M})$$

$$3.17\times10^8\,\text{M}^{-2}\text{s}^{-1} = k$$

Habiendo determinado k, la ley de velocidad global es

$$R = (3.17\times10^8\,\text{M}^{-2}\text{s}^{-1})[A]^2[B]$$

La cuestión que queda por responder es ¿cómo se determina experimentalmente la velocidad de una reacción química?. Las técnicas de medida se incluyen usualmente en una de las dos siguientes categorías: químicas y físicas. Como su nombre indica, los **métodos químicos** en los estudios cinéticos uitilizan procesos químicos para determinar el progreso de una reacción con respecto al tiempo. En estos métodos, se toman muestras de la reacción química a ciertos intervaos de tiempo y se manipulan de forma que se detenga la reacción en la muestra. La detención de la reacción se realiza enfriando rápidamente la muestra o añadiendo una especie química que agote uno de los reactantes. Después de detener la reacción, se analiza el contenido de la muestra. Llevando a cabo este análisis en una serie de muestras sacadas del recipiente de reacción original, a tiempos desde que se inició la reacción, se puede determinar la cinética de la reacción. Los métodos químicos son generalmente incómodos de usar y están limitados a reacciones que tienen lugar en escalas de tiempo lentas.

La mayoría de los experimentos cinéticos modernos implican **métodos físicos.** En estos métodos, se controla una propiedad física del sistema conforme transcurre la reacción. En algunas reacciones, la presión o el volumen del sistema son una propiedad física conveniente para controlar el progreso de la reacción. Por ejemplo, consideremos la descomposición térmica de PCl_5:

$$PCl_5(g) \longrightarrow PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

Conforme la reacción procede, por cada molécula de PCl_5 gaseoso que desaparece, se forman dos moléculas gaseosas de producto. Por tanto, la presión total del sistema se incrementará conforme proceda la reacción. La medida de esta presión que crece en función del tiempo proporciona información sobre la cinética de la reacción.

Los métodos físicos más complejos implican técnicas que son capaces de controlar la concentración de una especie individual en función del tiempo. Muchas de las técnicas espectroscópicas descritas en este texto son extremadamente útiles para tales medidas. Por ejemplo, se pueden llevar a cabo medidas de absorción electrónica en las que la se controla la concentración de una especie usando la ley de Beer–Lambert. Se pueden emplear las medidas espectroscópicas usando la absorción infrarroja y la dispersión Raman (Capítulo 19, Secciones 19.7 y 19.8) para controlar las transiciones vibracionales de los reactantes o productos obteniendo información sobre su consumo o producción. Finalmente, la espectroscopía de RMN (Capítulo 29) es una técnica útil para seguir la cinética de reacción de sistemas complejos.

El reto en Cinética Química es llevar a cabo medidas con suficiente resolución temporal para elucidar la química de interés. Si la reacción es lenta (segundos o mayor) entonces se pueden usar los métodos químicos para controlar la cinética. Sin embargo, muchas reacciones químicas ocurren en escalas de tiempo tan cortas como picosegundo (10^{-12} s) y femtosegundo (10^{-15} s). Las reacciones que ocurren en esas escalas de tiempo tan cortos se estudian más fácilmente usando métodos físicos.

Para reacciones que ocurren en escalas de tiempo del orden de 1 ms (10^{-3} s), las **técnicas de flujo detenido** proporcionan un método conveniente para medir reacciones en fase disolución. Estas técnicas son excepcionalmente populares en los estudios de biomoléculas. En la Figura 36.3 se ilustra un experimento de flujo detenido. Dos reactantes (A y B) se mantienen en reservorios conectados por una jeringa de bombeo. La reacción se inicia quitando la presión de las jeringas y los reactantes se mezclan en la unión, como se indica en la figura. La reacción se controla observando el cambio en la absorbancia de la mezcla de reacción en función del tiempo. Las resoluciones temporales de las técnicas de flujo detenido están limitadas generalmente por el tiempo que invierten los reactantes en mezclarse.

Las reacciones que pueden iniciarse por la acción de la luz se estudian usando las **técnicas de fotólisis de flash.** En la fotólisis de flash, la muestra se expone a un pulso temporal de luz que inicia la reacción. Hay disponibles pulsos de luz cortos del orden de 10 femtosegundos (10 fs $=10^{-14}$ s) en la región visible del espectro electromagnético, de forma que se pueden estudiar las dinámicas de reacción en esta extremadamente corta o ultracorta escala de tiempo. Como referencia, un modo vibracional de 3000 cm^{-1} tiene un periodo de aproximadamente 10 fs. Por tanto, las reacciones se pueden iniciar en la misma escala de tiempo que los movimientos de vibración molecular, y esta posibilidad ha abierto muchos campos excitantes de la Cinética Química. Esta capacidad se ha usado para determinar las cinéticas de reacción ultrarrápidas asociadas a la visión, fotosíntesis, procesos atmosféricos y dinámica de transporte de carga en semiconductores. En la Sección "Para lecturas adicionales" al final de este capítulo se incluyen referencias recientes de algunos de estos trabajos. Se pueden usar pulsos ópticos cortos para llevar a cabo las medidas espectroscopicas vibracionales (absorción infrarroja o Raman) en la escala de tiempo de 100 fs. Finalmente, se pueden usar las técnicas de RMN, así como la espectroscopía de absorción óptica y vibracional, para estudiar las reacciones que tienen lugar en la escala de tiempo de microsegundo (10^{-6} s) y mayor.

Otra aproximación para estudiar la cinética química es la de los **métodos de perturbación-relajación.** En esta aproximación, un sistema químico incialmente en equilibrio se perturba de forma que el sistema deja de estar en equilibrio. Siguiendo la relajación del sistema hacia el equilibrio, se puede determinar la constante de velocidad de la reacción. Cualquier variable del sistema que afecte la posición de equilibrio tal como la presión, pH o temperatura se pueden usar en un experimento de perturbación-relajación. La perturbación de la temperatura o experimentos de salto de T son los tipos de experimentos de perturbación más comunes y se describen en detalle posteriormente en este capítulo.

En resumen, la técnica de medida elegida para la determinación de la velocidad de reacción dependerá de la especificidad de la reacción, así como de la escala de tiempo en la que ocurre la reacción. En cada situación, la determinación de las velocidades de reacción es un ejercicio experimental y debe completarse mediante cuidadosas medidas que impliquen experimentos bien diseñados.

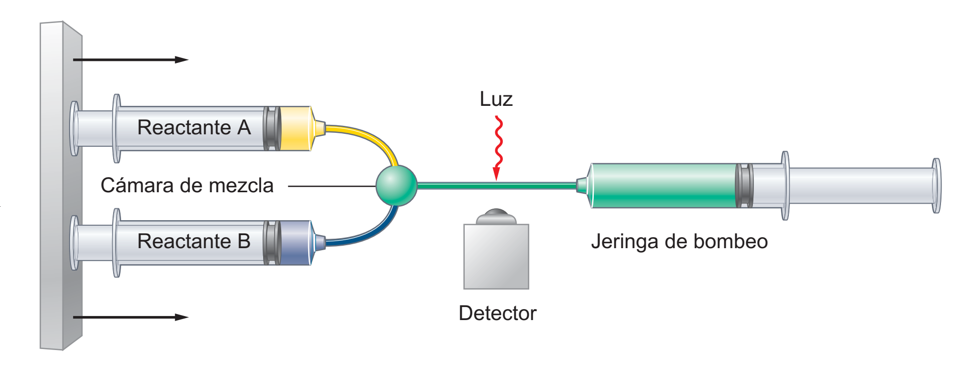


FIGURA 36.3
Esquema de un experimento de flujo detenido. Dos reactantes se introducen rápidamente en la cámara de mezcla mediante jeringas. Después de la mezcla, se controla la cinética de la reacción observando el cambio de la concentración de la mezcla frente al tiempo, en este ejemplo midiendo la absorción de la luz en función del tiempo transcurrido tras la mezcla.

36.4 Mecanismos de reacción

Como se discutió en la sección previa, el orden de una reacción con respecto a un reactante dado no está determinado por la estequiometría de la reacción. La razón de la no equivalencia entre el coeficiente estequiométrico y el orden de reacción es que la reacción química ajustada no proporciona información con respecto al mecanismo de la reacción química. Un **mecanismo de reacción** se define como la colección de procesos cinéticos individuales o pasos elementales implicados en la transformación de reactantes en productos. La expresión de la ley de velocidad de una reacción química, incluyendo el orden de la reacción, es enteramente dependiente del mecanismo de reacción. En contraste, la energía de Gibbs de una reacción es dependiente de la concentración de equilibrio de reactantes y productos. Al igual que el estudio de las concentraciones en función de las condiciones de reacción proporciona información sobre la termodinámica de la reacción, el estudio de las velocidades de reacción en función de las condiciones de reacción proporciona información sobre el mecanismo de reacción.

Todos los mecanismos de reacción constan de una serie de **etapas elementales de reacción,** o procesos químicos que ocurren en un paso simple. La **molecularidad** de una etapa de reacción es la cantidad estequiométrica de reactantes implicados en un paso de reacción. Por ejemplo, las reacciones unimoleculares implican una especie reactante única. Un ejemplo de etapa de reacción unimolecular es la descomposición de una molécula diatómica en sus fragmentos atómicos:

$$I_2 \xrightarrow{k_d} 2I \tag{36.17}$$

Pese a que la Ecuación (36.17) se refiere como una reacción unimolecular, los cambios de entalpía que acompañan la reacción, generalmente, implican la transferencia de este calor a través de colisiones con otras moléculas vecinas. El papel de las colisiones de una molécula en el intercambio de energía con las moléculas que la rodean figura de forma prominente en la discusión de las reacciones de disociación unimolecular en el siguiente capítulo (Sección 37.3), pero en esta discusión suprimimos estos procesos de intercambio de energía. Las etapas de una reacción bimolecular implican la interacción de dos reactantes. Por ejemplo, la reacción del óxido nítrico con ozono es una reacción bimolecular:

$$NO + O_3 \xrightarrow{k_r} NO_2 + O_2 \tag{36.18}$$

La importancia de las etapas de reacción elementales es que la correspondiente expresión de la ley de velocidad de la reacción se puede escribir en función de la molecularidad de la reacción. Para la reacción unimolecular, la expresión de la ley de velocidad es la de una reacción de primer orden. Para la descomposición unimolecular del I_2 presentada en la Ecuación (36.18), la expresión de la ley de velocidad de esta etapa elemental es

$$R = -\frac{d[I_2]}{dt} = k_d[I_2] \tag{36.19}$$

Del mismo modo, la expresión de la ley de velocidad de la reacción bimolecular del NO y O_3 es

$$R = -\frac{d[NO]}{dt} = k_r[NO][O_3] \tag{36.20}$$

La comparación de las expresiones de la ley de velocidad con sus correspondientes reacciones químcias demuestra que el orden de la reacción es igual al coeficiente estequiométrico. Para las reacciones elementales, el orden de la reacción se puede inferir de la molecularidad de la reacción. Téngase en mente que *la equivalencia del orden y la molecularidad sólo es cierta para las etapas de reacción elementales.*

Un problema común en cinética es identificar qué variedad de los mecanismos de reacción propuestos es el mecanismo "correcto". El diseño de los experimentos cinéticos para diferenciar entre los mecanismos propuestos es muy retador. Debido a la complejidad de muchas reacciones, es difícil, a menudo, diferenciar experimentalmente entre varios mecanismos potenciales. Una regla general de la cinética es que pese a que es posible que funcione un mecanismo propuesto, nunca es posible probar inequívoca-

mente que un mecanismo dado es correcto. El siguiente ejemplo ilustra los orígenes de esta regla. Consideremos la siguiente reacción:

$$A \longrightarrow P \tag{36.21}$$

Como se ha escrito, la reacción es una simple transformación de primer orden del reactante A en el producto P y puede ocurrir a través de una etapa elemental única. Sin embargo, podría ocurrir la reacción a través de dos etapas elementales como las siguientes:

$$\begin{aligned} A &\xrightarrow{k_1} I \\ I &\xrightarrow{k_2} P \end{aligned} \tag{36.22}$$

En este mecanismo, el decaimiento del reactante A origina la formación de una especie intermedia, I, que sufre el subsecuente decaimiento para producir el producto de reacción, P. Una forma de validar este mecanismo es observar la formación de las especies intermedias. Sin embargo, si la velocidad de la segunda etapa de la reacción es rápida comparada con la velocidad de la primera etapa, la concentración [I] es muy pequeña, de forma que la detección del intermedio puede ser difícil. Como veremos más tarde, en este límite la cinética de formación de producto será consistente con el mecanismo de la etapa elemental única, y la verificación del mecanismo de dos etapas no es posible. Se supone usualmente que el mecanismo más simple consistente con la dependencia del orden determinada experimentalmente es correcto hasta que se pruebe otra cosa. En este ejemplo, un mecanismo simple de una etapa única se consideraría "correcto" hasta que una químico más inteligente descubra una serie de condiciones de reacción que demuestren que la reacción debe ocurrir por un mecanismo secuencial.

Para que un mecanismo de reacción sea válido, el orden de la reacción predicho por el mecanismo debe estar de acuerdo con la ley de velocidad determinada experimentalmente. Al evaluar un mecanismo de reacción, se debe expresar el mecanismo en términos de las etapas de reacción elementales. Lo que resta de este capítulo implica el estudio de varios procesos de reacción elementales y las deducciones de las expresiones de la ley de velocidad para estas reacciones. Las técnicas desarrolladas en este capítulo se pueden emplear fácilmente en la evaluación de problemas cinéticos complejos, como se ilustra en el Capítulo 37.

36.5 Expresiones de la leyes de velocidad integradas

Los métodos para determinar la ley de velocidad de la sección previa suponen que se tiene un control substancial de la reacción. Específicamente, la aplicación del método de las velocidades iniciales requiere que se controlen las concentraciones de reactantes y se mezclen en la proporción deseada. Además, este método requiere que la velocidad de reacción se mida inmediatamente después del inicio de la reacción. Desgraciadamente, muchas reacciones no se pueden estudiar por esta técnica debido a la inestabilidad de los reactantes implicados o a la escala de tiempo de la reacción de interés. En ese caso se deben emplear otras aproximaciones.

Una aproximación es suponer que la reacción ocurre con un orden dado y entonces determinar cómo varían las concentraciones de reactantes y productos en función del tiempo. Las predicciones del modelo se comparan con el experimento para determinar si el modelo proporciona una descripción apropiada de la cinética de la reacción. Las **expresiones de la leyes de velocidad integradas** proporcionan la evolución temporal predicha de las concentraciones de los reactantes y los productos de las reacciones para las que hemos supuesto un orden de reacción dado. En esta sección deducimos estas expresiones. Para muchas reacciones elementales, se pueden deducir las expresiones de la ley de velocidad integrada y algunos de estos casos se consideran en esta sección. Sin embargo, las reacciones más complejas pueden ser difíciles de aproximar usando esta técnica y se debe recurrir a métodos numéricos para evaluar el comportamiento cinético asociado a un mecanismo de reacción dado. Las técnicas numéricas se discuten en la Sección 36.6.

36.5.1 Reacciones de primer orden

Consideremos la etapa de reacción elemental siguiente, donde el reactante A decae, resultando la formación del producto P:

$$A \xrightarrow{k} P \tag{36.23}$$

Si la reacción es de primer orden en [A], la expresión de la ley de velocidad es

$$R = k[\mathrm{A}] \tag{36.24}$$

donde k es la constante de velocidad de la reacción. La velocidad de reacción también se puede escribir en términos de la derivada con respecto al tiempo de [A]:

$$R = -\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} \tag{36.25}$$

Como las velocidades de reacción dadas por las Ecuaciones (36.24) y (36.25) son las mismas, podemos escribir

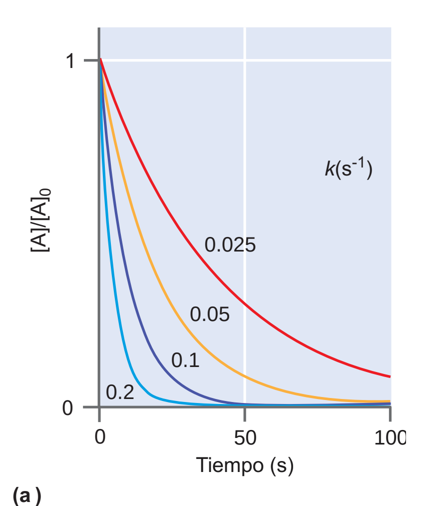
$$\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = -k[\mathrm{A}] \tag{36.26}$$

La Ecuación (36.26) se conoce como una expresión de velocidad diferencial. Relaciona la derivada con respecto al tiempo de [A] con la constante de velocidad y la concentración [A]. También es una ecuación diferencial estándar que se puede integrar como sigue:

$$\int_{[\mathrm{A}]_0}^{[\mathrm{A}]} \frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]} = \int_0^t -k\,dt$$

$$\ln\left(\frac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]_0}\right) = -kt$$

$$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 e^{-kt} \tag{36.27a}$$

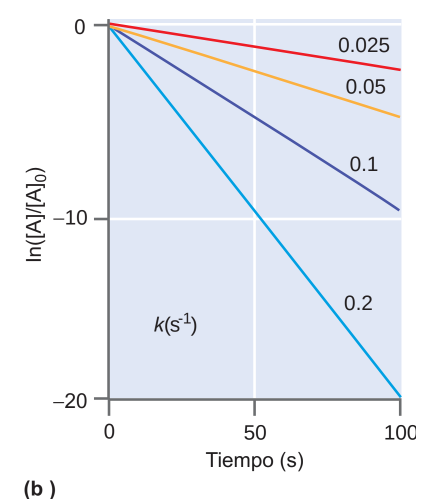


Los límites de integración empleados para obtener la Ecuación (36.27a) corresponden a la concentración inicial de reactante cuando la reacción se inicia ($[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0$ a $t = 0$) y la concentración de reactante a un tiempo dado tras comenzar la reacción. Si sólo está presente el reactante en $t = 0$, la suma de las concentraciones de reactante y producto en cualquier tiempo es igual a $[\mathrm{A}]_0$. Usando esta idea, la concentración de producto en el tiempo para esta **reacción de primer orden** es

$$[\mathrm{P}] + [\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0$$

$$[\mathrm{P}] = [\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{A}]$$

$$[\mathrm{P}] = [\mathrm{A}]_0 (1 - e^{-kt}) \tag{36.27b}$$



La Ecuación (36.27a) demuestra que para una reacción de primer orden, la concentración de A sufre un decaimiento exponencial con el tiempo. Una versión gráfica de la Ecuación (36.27a) para su comparación con el experimento se obtiene tomando el logaritmo natural de la ecuación:

$$\ln[\mathrm{A}] = \ln[\mathrm{A}]_0 - kt \tag{36.28}$$

La Ecuación (36.28) predice que para una reacción de primer orden, una representación del logaritmo natural de la concetración de reactante frente al tiempo será una línea recta de pendiente $-k$ con ordenada en el origen igual al logaritmo natural de la concentración inicial. La Figura 36.4 proporciona una comparación de las dependencias de la concentración predichas por las Ecuaciones (36.27) y la Ecuación (36.28) para las reacciones de primer orden. Es importante notar que la comparación de los datos experimentales con la expresión de la ley de velocidad integrada requiere que la variación de la concentración con el tiempo se conozca con precisión en un amplio rango de tiempos de reacción, para determinar si la reacción sigue una cierta dependencia del orden.

FIGURA 36.4
Concentración de reactante en función del tiempo para una reacción química de primer orden dada por la Ecuación (36.27). **(a)** Representación de [A] en función del tiempo para varias constantes de velocidad k. La constante de velocidad de cada curva se da en la figura. **(b)** El logaritmo natural de la concentración de reactante en función del tiempo para una reacción química según la Ecuación (36.28).

36.5.2 Vida media y reacciones de primer orden

El tiempo que tarda la concentración de reactante en disminuir a la mitad de su valor inicial se llama **vida media** de la reacción y se denota por $t_{1/2}$. Para una reacción de primer orden, la sustitución de la definición de $t_{1/2}$ en la Ecuación (36.28) produce lo siguiente:

$$-kt_{1/2} = \ln\left(\frac{[A]_0/2}{[A]_0}\right) = -\ln 2$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \tag{36.29}$$

Nótese que la vida media de una reacción de primer orden es independiente de la concentración inicial, y sólo influye en $t_{1/2}$ la constante de velocidad de la reacción.

PROBLEMA EJEMPLO 36.3

La descomposición de N_2O_5 es un proceso importante en la química troposférica. La vida media de la descomposición de primer orden de este compuesto es 2.05×10^4 s. ¿Cuánto tiempo transcurrirá para que una muestra de N_2O_5 decaiga al 60% de su valor inicial?

Solución

Usando la Ecuación (36.29), la constante de velocidad de la reacción se determina como sigue:

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{2.05 \times 10^4 \text{ s}} = 3.38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

El tiempo al que la muestra decae al 60% de su valor inicial está entonces determinado usando la Ecuación (36.27a):

$$[N_2O_5] = 0.6[N_2O_5]_0 = [N_2O_5]_0 e^{-(3.38\times10^{-5}\text{s}^{-1})t}$$

$$0.6 = e^{-(3.38\times10^{-5}\text{s}^{-1})t}$$

$$\frac{-\ln(0.6)}{3.38 \times 10^{-5}\text{s}^{-1}} = t = 1.51 \times 10^4 \text{ s}$$

La desintegración radiactiva de los isótopos nucleares inestables es un ejemplo importante de proceso de primer orden. La velocidad de decaimiento se especifica usualmente mediante la vida media. El Problema Ejemplo 36.4 demuestra el uso de la descomposción radiactiva para determinar la edad de un material que contiene carbono.

PROBLEMA EJEMPLO 36.4

El carbono 14 es un núcleo radiactivo con una vida media de 5760 años. La materia viva intercambia carbono con su medio (por ejemplo, a través de CO_2) de forma que se mantiene un nivel constante de ^{14}C, correspondiente a 15.3 desintegraciones por minuto (cuentas de un detector). Una vez que la materia viva ha muerto, el carbono contenido en la materia no se intercambia con el medio y la cantidad de ^{14}C que permanece en el material muerto decrece con el tiempo debido a la descomposición radiactiva. Consideremos una pieza de madera fosilizada que muestra 2.4 desintegraciones de ^{14}C por minuto. ¿Cuan vieja es la madera?

Solución

El cociente de las velocidades de desintegración es igual a la cantidad de ^{14}C presente actualmente frente a la cantidad presente cuando el árbol murió:

$$\frac{[^{14}C]}{[^{14}C]_0} = \frac{2.40 \text{ min}^{-1}}{15.3 \text{ min}^{-1}} = 0.157$$

La relación entre la constante de velocidad y la vida media es

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{5760 \text{ años}} = \frac{\ln 2}{1.82 \times 10^{11} \text{s}} = 3.81 \times 10^{-12} \text{s}^{-1}$$

Con la constante de velocidad y la ratio de concentraciones de isótopo, la edad de la madera fosilizada se determina fácilmente:

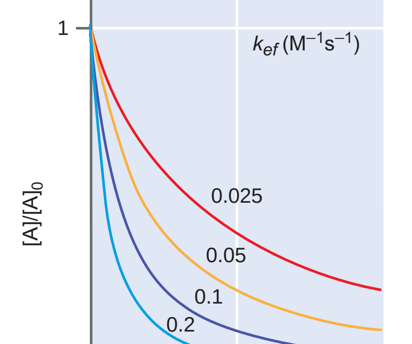
$$\frac{[^{14}\mathrm{C}]}{[^{14}\mathrm{C}]_0} = e^{-kt}$$

$$\ln\left(\frac{[^{14}\mathrm{C}]}{[^{14}\mathrm{C}]_0}\right) = -kt$$

$$-\frac{1}{k}\ln\left(\frac{[^{14}\mathrm{C}]}{[^{14}\mathrm{C}]_0}\right) = -\frac{1}{3.81\times 10^{-12}\,\mathrm{s}}\ln(0.157) = t$$

$$4.86\times 10^{11}\,\mathrm{s} = t$$

Este tiempo corresponde a una edad aproximada de 15.400 años.



(a)

(b)

FIGURA 36.5
Concentración de reactante en función del tiempo para una reacción química de segundo orden del tipo I. **(a)** Gráfica de [A] en función del tiempo para varias constantes de velocidad. En la figura se da la constante de velocidad de cada curva. **(b)** Inversa de la concentración de reactante en función del tiempo dada por la Ecuación (36.34).

36.5.3 Reacción de segundo orden (Tipo I)

Consideremos la siguiente reacción, que es de segundo orden con respecto al reactante A:

$$2\mathrm{A} \xrightarrow{k} \mathrm{P} \tag{36.30}$$

Las **reacciones de segundo orden** que implican una única especie de reactante se refieren como **tipo I.** Otro tipo de reacción que es de segundo orden global implica a dos reactantes, A y B, con una ley de velocidad que es de primer orden con respecto a cada reactante. Tales reacciones se refieren como **reacciones de segundo orden de tipo II.** Nos centramos en primer lugar en el tipo I. Para esta reacción, la correspondiente expresión de la ley de velocidad es

$$R = k[\mathrm{A}]^2 \tag{36.31}$$

La velocidad expresada como derivada de la concentración de reactante es

$$R = -\frac{1}{2}\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} \tag{36.32}$$

Las velocidades de las dos expresiones precedentes son equivalentes, de forma que

$$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = 2k[\mathrm{A}]^2 \tag{36.33}$$

Generalmente, la cantidad $2k$ se escribe como una constante de velocidad efectiva, denotada somo k_{ef}. Con esta sustitución, la integración de la Ecuación (36.33) da lugar a

$$-\int_{[\mathrm{A}]_0}^{[\mathrm{A}]}\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]^2} = \int_0^t k_{ef}\,dt$$

$$\frac{1}{[\mathrm{A}]} - \frac{1}{[\mathrm{A}]_0} = k_{ef}\,t$$

$$\frac{1}{[\mathrm{A}]} = \frac{1}{[\mathrm{A}]_0} + k_{ef}\,t \tag{36.34}$$

La Ecuación (36.34) muestra que para una reacción de segundo orden, una representación de la inversa de la concentración del reactante frente al tiempo produce una línea recta que tiene por pendiente k_{ef} y como ordenada en el origen a $1/[\mathrm{A}]_0$. La Figura 36.5 presenta una comparación entre [A] y 1/[A] frente al tiempo para una reacción de segundo orden. El comportamiento lineal predicho por la Ecuación (36.34) es evidente.

36.5.4 Vida media y reacciones de segundo orden (Tipo I)

Recordemos que la definición de vida media sitúa a la concentración de un reactante en la mitad de su valor inicial. Con esta definición, la vida media de una reacción de segundo orden del tipo I es

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_{ef}\,[A]_0} \quad (36.35)$$

En contraste con las reacciones de primer orden, la vida media de una reacción de segundo orden es dependiente de la concentración inicial de reactante y al aumentar la concentración inicial resulta una disminución de $t_{1/2}$. Este comportamiento es consistente con una reacción de primer orden que ocurre a través de un proceso unimolecular, mientras que la reacción de segundo orden implica un proceso bimolecular en el que se anticipa la dependencia con la concentración de la velocidad de reacción.

36.5.5 Reacción de segundo orden (Tipo II)

La reacción de segundo orden del tipo II implica a dos reactantes diferentes, A y B, como sigue:

$$A + B \xrightarrow{k} P \quad (36.36)$$

Suponiendo que la reacción es de primer orden en A y B, la velocidad de reacción es

$$R = k[A][B] \quad (36.37)$$

Además, la velocidad con respecto al tiempo deducida de la concentración de reactante es

$$R = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} \quad (36.38)$$

Nótese que la velocidad de desaparición de los dos reactantes es igual, de forma que

$$[A]_0 - [A] = [B]_0 - [B]$$
$$[B]_0 - [A]_0 + [A] = [B]$$
$$\Delta + [A] = [B] \quad (36.39)$$

La Ecuación (36.39) proporciona una definición de [B] en términos de [A] y la diferencia de concentraciones iniciales, $[B]_0 - [A]_0$, denotada por Δ. Con esta definición, la expresión de la ley de velocidad integrada se puede resolver como sigue: primero, igualamos las Ecuaciones (36.37) y (36.38), obteniendo la siguiente expresión:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] = -k[A](\Delta + [A])$$
$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A](\Delta + [A])} = -\int_0^t k\,dt \quad (36.40)$$

A continuación, la solución a la integral que involucra a [A] está dada por

$$\int \frac{dx}{x(c+x)} = -\frac{1}{c}\ln\left(\frac{c+x}{x}\right)$$

Usando esta solución para la integral, la expresión de la ley de velocidad integrada es

$$-\frac{1}{\Delta}\ln\left(\frac{\Delta + [A]}{[A]}\right)\Bigg|_{[A]_0}^{[A]} = -kt$$
$$\frac{1}{\Delta}\left[\ln\left(\frac{\Delta + [A]}{[A]}\right) - \ln\left(\frac{\Delta + [A]_0}{[A]_0}\right)\right] = kt$$
$$\frac{1}{\Delta}\left[\ln\left(\frac{[B]}{[A]}\right) - \ln\left(\frac{[B]_0}{[A]_0}\right)\right] = kt$$
$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0}\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) = kt \quad (36.41)$$

La Ecuación (36.41) no es aplicable en el caso de que las concentraciones iniciales sean equivalentes, esto es, cuando $[B]_0 = [A]_0$. Para este caso específico, las concentraciones de [A] y [B] se reducen a la expresión de una reacción de segundo orden del tipo I con $k_{ef} = k$. La evolución en el tiempo de las concentraciones de reactantes depende de la cantidad de cada reactante presente. Finalmente, el concepto de vida media no se aplica a las reacciones de segundo roden del tipo II. Salvo que los reactantes se mezclen en proporciones estequiométricas (1:1 para el caso discutido en esta sección), las concentraciones de ambas especies no serán 1/2 de sus concentraciones iniciales a la vez.

SUPLEMENTO

36.6 Aproximaciones numéricas

Para las reacciones simples señaladas en la sección precedente, se puede determinar fácilmente una expresión de la ley de velocidad integrada. Sin embargo, hay una amplia variedad de problemas cinéticos para los que no se puede obtener una expresión de la ley de velocidad integrada. ¿Cómo se puede comparar un modelo cinético con el experimento en ausencia de una ley de velocidad integrada? En tales casos, los métodos numéricos proporcionan otra aproximación mediante la cual determinar la evolución en el tiempo de las concentraciones predichas por un modelo cinético. Para ilustrar esta aproximación, consideremos la siguiente reacción de primer orden:

$$A \xrightarrow{k} P \tag{36.42}$$

La expresión de la velocidad diferencial de esta reacción es

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \tag{36.43}$$

La derivada con respecto al tiempo corresponde al cambio de [A] para una duración que es infinitesimalmente pequeña. Usando esta idea, podemos establecer que para una duración finita, Δt, el cambio de [A] eatá dado por

$$\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -k[A]$$

$$\Delta[A] = -\Delta t(k[A]) \tag{36.44}$$

En la Ecuación (36.44), [A] es la concentración de [A] a un tiempo específico. Por tanto, podemos usar esta ecuación para determinar el cambio de la concentración de A, o $\Delta[A]$, en el periodo de tiempo Δt y entonces usar este cambio de concentración para determinar la concentración al final del periodo de tiempo. Esta nueva concentración se puede usar para determinar el cambio subsecuente de [A] en el siguiente periodo de tiempo, y este proceso se continúa hasta que la reacción se completa. Matemáticamente,

$$\begin{aligned}[A]_{t+\Delta t} &= [A]_t + \Delta[A] \\ &= [A]_t + \Delta t(-k[A]_t) \\ &= [A]_t - k\Delta t[A]_t \end{aligned} \tag{36.45}$$

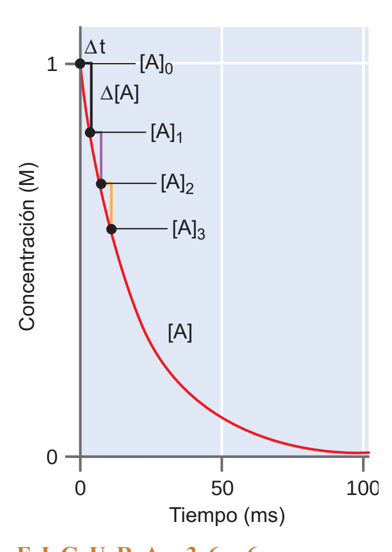


FIGURA 36.6
Representación esquemática de la evaluación numérica de una ley de velocidad.

En la Ecuación (36.45), $[A]_t$ es la concentración al comienzo del intervalo de tiempo y $[A]_{t+\Delta t}$ es la concentración al final del intervalo de tiempo. Este proceso se ilustra en la Figura 36.6. En la figura, la concentración inicial se usa para determinar $\Delta[A]$ en el intervalo de tiempo Δt. La concentración en este siguiente punto de tiempo, $[A]_1$, se usa para determinar $\Delta[A]$ en el siguiente intervalo de tiempo, resultando la concentración $[A]_2$. Se continúa este proceso hasta que se evalúa el perfil completo de concentración.

El ejemplo específico discutido aquí es representativo de la aproximación general a la integración numérica de ecuaciones diferenciales, conocido como **método de Euler.** La aplicación del método de Euler requiere algún conocimiento sobre la escala de tiempo de interés, y entonces se selecciona un intervalo de tiempo, Δt, que sea suficientemente pequeño para

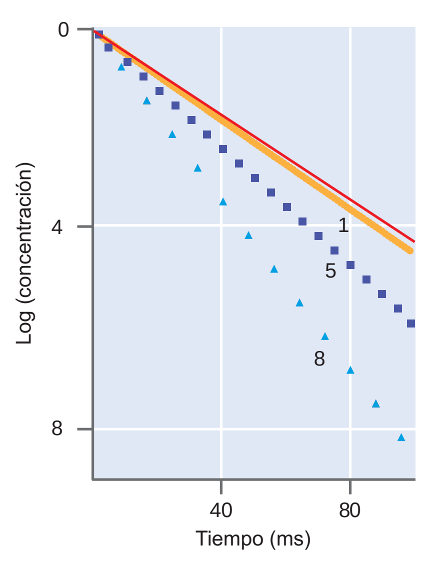


FIGURA 36.7
Comparación del método de aproximación numérico con la expresión de la ley de velocidad integrada para una reacción de primer orden. La constante de velocidad es $0.1s^{-1}$. La evolución en el tiempo de la concentración de reactante, determinada por la expresión de la ley de velocidad integrada (36.27), se muestra en la línea continua roja. Se da la comparación co tres aproximaciones numéricas, y se indica el tamaño del paso de tiempo (en ms) empleado en cada aproximación. Nótese la mejora de la aproximación numérica conforme disminuye el paso del tiempo.

capturar la evolución de la concentración. La Figura 36.7 presenta una comparación de la concentración de reactante determinada usando la expresión de la ley de velocidad integrada para una reacción de primer orden, con la determinada numéricamente para tres elecciones de Δt. La figura ilustra que la precisión de este método es altamente dependiente de una elección apropiada de Δt. En la práctica, la convergencia del modelo numérico se demuestra reduciendo Δt y observando que no cambia la evolución predicha de las concentraciones.

El método numérico se puede aplicar a cualquier proceso cinético para el que se puedan escribir expresiones de velocidad diferencial. El método de Euler proporciona la forma más directa de predecir cómo varían las concentraciones de reactante y producto para un esquema cinético específico. Sin embargo, este método es de "fuerza bruta" porque se debe elegir un paso de tiempo suficientemente pequeño para capturar con precisión la pendiente de la concentración y los pasos de tiempo pueden ser muy pequeños, requiriendo un gran número de iteraciones en orden a reproducir el curso completo de la reacción en el tiempo. El método de Euler se puede usar computacionalmente. Existen aproximaciones más elegantes, tales como el método de Runge–Kutta, que permiten llevar a cabo evaluaciones numéricas para pasos de tiempo grandes y se anima a los lectores interesados a investigar estas aproximaciones.

36.7 Reacciones de primer orden secuenciales

Muchas reacciones químicas ocurren en una serie de etapas en que los reactantes se tranforman en productos a través de múltiples etapas de reacción elementales secuenciales. Por ejemplo, consideremos el siguiente esquema de **reacción secuencial**:

$$A \xrightarrow{k_A} I \xrightarrow{k_I} P \qquad (36.46)$$

En este esquema, el reactante A desaparece para formar el **intermedio** I, y este intermedio sufre una dtransformación subsecuente con la formación del producto P. La especie I se conoce como un intermedio. El esquema de reacción secuencial ilustrado en la Ecuación (36.46) implica una serie de reacciones de primer orden elementales. Reconociendo esto, las expresiones de velocidad diferencial para cada especie se pueden escribir como sigue:

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = -k_A[\mathrm{A}] \qquad (36.47)$$

$$\frac{d[\mathrm{I}]}{dt} = k_A[\mathrm{A}] - k_I[\mathrm{I}] \qquad (36.48)$$

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = k_I[\mathrm{I}] \qquad (36.49)$$

Estas expresiones surgen naturalmente de las etapas de reacción elementales en las que participa una especie dada. Por ejemplo, la desaparición de A ocurre en el primer paso de la reacción. Este es un proceso estándar de primer orden, consistente con la expresión de velocidad diferencial de la Ecuación (36.47). La formación del producto P también es un proceso de primer orden por la Ecuación (36.49). La expresión de la Ecuación (36.48) para el intermedio I refleja el hecho de que I está implicado en ambas etapas de reacción elemental, la desaparición de A (k_A[A]), y la formación de P ($-k_I$[I]). En correspondencia, la expresión de velocidad diferencial de [I] es la suma de las velocidades asociadas a esas dos etapas de reacción. Para determinar las concentraciones de cada especie en función del tiempo, comenzamos con la Ecuación (36.47), que se puede integrar fácilmente dadas una serie de concentraciones iniciales. Supongamos que a $t = 0$ sólo está presente el reactante A, de forma que

$$[\mathrm{A}]_0 \neq 0 \quad [\mathrm{I}]_0 = 0 \quad [\mathrm{P}]_0 = 0 \qquad (36.50)$$

Con estas condiciones iniciales, la expresión de [A] es exactamente la deducida previamente:

$$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 e^{-k_A t} \qquad (36.51)$$

La expresión de [A] dada por la Ecuación (36.51) se puede sustituir en la expresión de velocidad diferencial de I, resultando

$$\frac{d[\mathrm{I}]}{dt} = k_A[\mathrm{A}] - k_I[\mathrm{I}] \tag{36.52}$$
$$= k_A[\mathrm{A}]_0 e^{-k_A t} - k_I[\mathrm{I}]$$

La resolución de la ecuación diferencial dada por la Ecuación (36.52) da lugar a la siguiente expresión para [I]:

$$[\mathrm{I}] = \frac{k_A}{k_I - k_A}\left(e^{-k_A t} - e^{-k_I t}\right)[\mathrm{A}]_0 \tag{36.53}$$

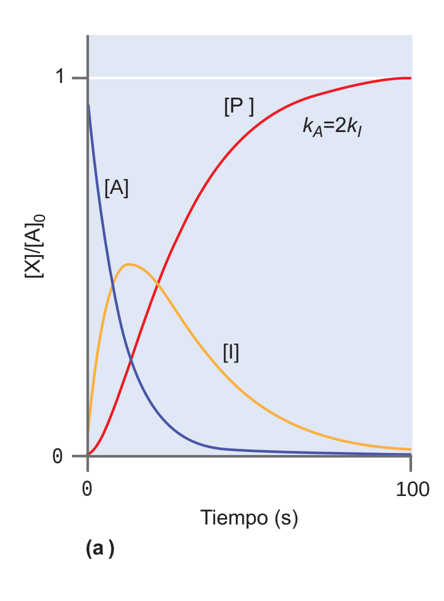
Finalmente, la expresión de [P] se determina fácilmente usando las condiciones iniciales de la reacción con la concentración inicial de A, $[\mathrm{A}]_0$, igual a la suma de todas las concentraciones para $t > 0$:

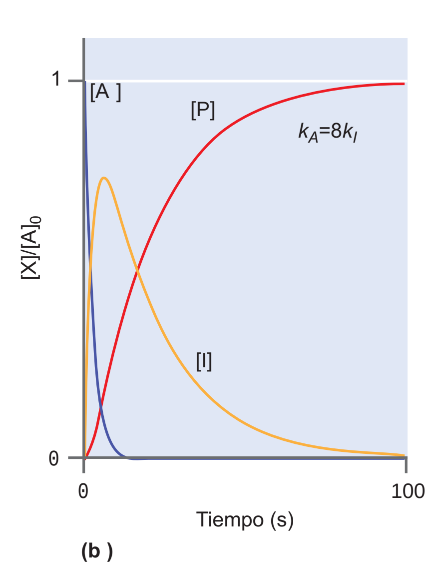
$$[\mathrm{A}]_0 = [\mathrm{A}] + [\mathrm{I}] + [\mathrm{P}]$$
$$[\mathrm{P}] = [\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{A}] - [\mathrm{I}] \tag{36.54}$$

Sustituyendo las Ecuaciones (36.51) y (36.53) en la Ecuación (36.54) resulta la siguiente expresión para [P]:

$$[\mathrm{P}] = \left(\frac{k_A e^{-k_I t} - k_I e^{-k_A t}}{k_I - k_A} + 1\right)[\mathrm{A}]_0 \tag{36.55}$$

Pese a que las expresiones de [I] y [P] parecen complicadas, la evolución temporal de la concentración predicha por estas ecuaciones es intuitiva como muestra la Figura 36.8. La Figura 36.8a presenta la evolución de la concentración cuando $k_A = 2k_I$. Nótese que A sufre una caida exponencial resultando la formación de I. El intermedio a su vez sufre una transformación posterior para formar el producto. La evolución temporal de [I] es extremadamente dependiente de las constantes de velocidad relativas de la producción, k_A y desaparición, k_I. La Figura 36.8b presenta el caso en el que $k_A >> k_I$. Aquí, la concentración de intermedio máxima es mayor que en el primer caso. El límite opuesto se ilustra en la Figura 36.8c, donde $k_A < k_I$ y el máximo de la concentración de intermedio se reduce significativamente. Este comportamiento es consistente con la intuición: si el intermedio desaparece a una velocidad más rápida que la velocidad a la que se forma, entonces la concentración del intermedio será pequeña. Desde luego, es válida la lógica contraria como se evidencia en el ejemplo presentado en la Figura 36.8b para $k_A >> k_I$.





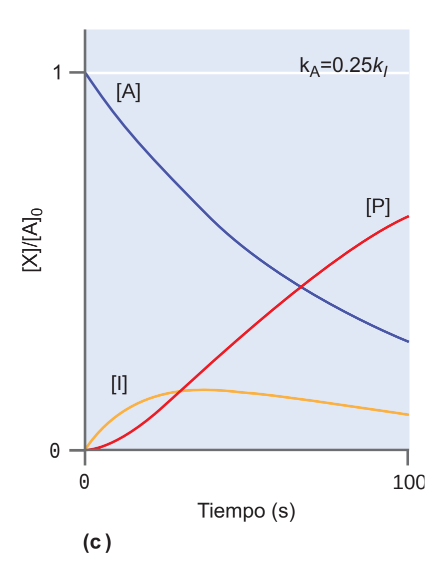


FIGURA 36.8
Perfiles de concentración para una reacción secuencial en la que el reactante (A, línea azul) forma un intermedio (I, línea amarilla) que sufre una posterior transformación para formar el producto (P, línea roja) donde **(a)** $k_A = 2k_I = 0.1\ \mathrm{s}^{-1}$ y **(b)** $k_A = 8k_I = 0.4\ \mathrm{s}^{-1}$. Nótese que la cantidad máxima de I, además del tiempo del máximo, cambian en relación al primer cuadro. **(c)** $k_A = 0.025k_I = 0.0125\ \mathrm{s}^{-1}$. En este caso, se forma muy poco intermedio y el máximo de [I] se retrasa en el tiempo en relación a los dos primeros ejemplos.

36.7.1 Concentración de intermedio máxima

La inspección de la Figura 36.8 demuestra que el tiempo al que la concentración de la especie intermedia maximiza depende de las constantes de velocidad para su producción y desaparición. ¿Podemos predecir cuando [I] alcanza su máximo? La concentración máxima del intermedio aparece cuando la derivada de [I] con respecto al tiempo es igual a cero:

$$\left(\frac{d[\mathrm{I}]}{dt}\right)_{t=t_{máx}} = 0 \tag{36.56}$$

Usando la expresión de [I] dada en la Ecuación (36.53) en la ecuación precedente, el tiempo al que [I] es máxima, t_{max}, es

$$t_{máx} = \frac{1}{k_A - k_I}\ln\left(\frac{k_A}{k_I}\right) \tag{36.57}$$

PROBLEMA EJEMPLO 36.5

Determine el tiempo al que [I] es máxima, para $k_A = 2k_I = 0.1\ \mathrm{s}^{-1}$.

Solución

Este es el primer ejemplo ilustrado en la Figura 36.8 donde $k_A = 0.1\ \mathrm{s}^{-1}$y $k_I = 0.05\ \mathrm{s}^{-1}$. Usando estas constantes de velocidad y la Ecuación (36.57), t_{max} se determina como sigue:

$$t_{máx} = \frac{1}{k_A - k_I}\ln\left(\frac{k_A}{k_I}\right) = \frac{1}{0.1\ \mathrm{s}^{-1} - 0.05\ \mathrm{s}^{-1}}\ln\left(\frac{0.1\ \mathrm{s}^{-1}}{0.05\ \mathrm{s}^{-1}}\right) = 13.9\ \mathrm{s}$$

36.7.2 Etapas determinantes de la velocidad

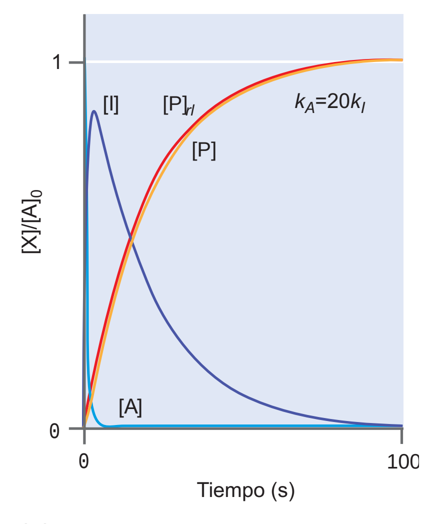
En la subsección precedente, se encontró que la velocidad de la formación de producto en una reacción secuencial era dependiente de la escala de tiempo de la formación y desaparición de las especies intermedias. Se pueden divisar dos situaciones límites en este punto. El primer límite es el que la constante de velocidad de la desaparición intermedio sea mucho mayor que la constante de velocidad de formación, esto es, cuando $k_I >> k_A$ en la Ecuación (36.46). En este límite, cualquier intermedio que se forme rápidamente se transformaría en el producto, y la velocidad de formación del producto dependerá de la velocidad de desaparición del reactante. El límite opuesto se da cuando la constante de velocidad de la formación del intermedio es significativamente mayor que la constante de velocidad de desaparición del intermedio, esto es, cuando $k_A >> k_I$ en la Ecuación (36.46). En este límite, los reactantes producen rápidamente el intermedio, pero la velocidad de formación del producto depende de la velocidad de desaparición del intermedio. Estos dos límites dan lugar a una de las más importantes aproximaciones efectuadas en el análisis de los problemas cinéticos, el de la **etapa determinante de la velocidad** o etapa limitante de la velocidad. La idea central tras esta aproximación es: si una etapa de la reacción secuencial es mucho más lenta que cualquier otra, esta etapa lenta controlará la formación del producto y es, por tanto, la etapa determinante de la velocidad.

Consideremos la reacción secuencial ilustrada en la Ecuación (36.46) cuando $k_A >> k_I$. En este límite, la etapa cinética correspondiente la desaparición del intermedio I es la etapa limitante de la velocidad. Como $k_A >> k_I$, $e^{-k_A t} << e^{-k_I t}$ y la expresión de [P] de la Ecuación (36.55) es

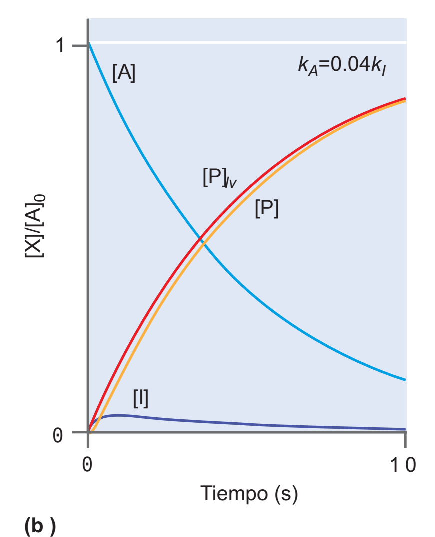
$$\lim_{k_A\to\infty}[\mathrm{P}] = \lim_{k_A\to\infty}\left(\left(\frac{k_A e^{-k_I t} - k_I e^{-k_A t}}{k_I - k_A} + 1\right)[\mathrm{A}]_0\right) = (1 - e^{-k_I t})[\mathrm{A}]_0 \tag{36.58}$$

La dependencia de [P] del tiempo, cuando k_I es la etapa limitante de la velocidad, es idéntica a la predicha para la desaparición de primer orden de I, para la formación del producto. El otro límite se da cuando $k_I >> k_A$, $e^{-k_I t} << e^{-k_A t}$ y la expresión de [P] es

$$\lim_{k_I\to\infty}[\mathrm{P}] = \lim_{k_I\to\infty}\left(\left(\frac{k_A e^{-k_I t} - k_I e^{-k_A t}}{k_I - k_A} + 1\right)[\mathrm{A}]_0\right) = (1 - e^{-k_A t})[\mathrm{A}]_0 \tag{36.59}$$



(a)



(b)

FIGURA 36.9
Comportamiento de la aproximación de la etapa limitante de la velocidad en reacciones secuenciales. **(a)** $k_A = 20k_I = 1$ s^{-1} de forma que la etapa limitante de la velocidad es la desaparición del intermedio *I*. En este caso, la reducción de [I] se refleja en la aparición de [P]. La evolución con el tiempo de [P] predicha por el mecanismo secuencial está dada por la línea amarilla, y la correspondiente evolución suponiendo el comportamiento de la etapa limitante de la velocidad, $[P]_{lv}$, se da en la curva roja. **(b)** El caso opuesto al del apartado (a) en el que $k_A = 0.04k_I =$ 0.02 s^{-1} de forma que la etapa limitante de la velocidad es la desaparición del reactante A.

En este límite, la dependencia de [P] con el tiempo es idéntica a la predicha para la desaparición de primer orden del reactante A, para la formación de producto.

¿Cuándo es apropiada la aproximación de la etapa determinante de la velocidad? Para la reacción de dos etapas que consideramos, son suficientes ratios de 20 entre las constantes de velocidad, para asegurar que la constante de velocidad más pequeña será la determinante de la velocidad. La Figura 36.9 presenta una comparación de [P] determinada usando el resultado exacto de la Ecuación (36.55) y la predicción limitada por la velocidad de las Ecuaciones (36.58) y (36.59), para el caso en que $k_A = 20k_I = 1$ s^{-1} y para $k_A = 0.04k_I = 0.02$ s^{-1}. En la Figura 36.9a, la desaparición del intermedio es la etapa limitante de la velocidad de formación del producto. Nótese la rápida desaparición del reactante, resultando en una apreciable concentración de intermedio, con la desaparición subsecuente del intermedio reflejada en el aumento correspondiente de [P]. La similaridad de las curvas exacta y limitada por la velocidad para [P] muestra la validez de la aproximación para este ratio de constantes de velocidad. El límite contrario se representa en la Figura 36.9b. En este caso, la desaparición del reactante es la etapa limitante de la velocidad en la formación de productos. Cuando la desaparición del reactante es la etapa limitante, se produce muy poco intermedio. En este caso, la pérdida de [A] es especular con el crecimiento de [P]. De nuevo, el acuerdo entre las descripciones exacta y limitante de la velocidad de [P] demuestra la validez de la aproximación cuando existe una diferencia sustancial en las constantes de velocidad para la producción y desaparición del intermedio.

36.7.3 La aproximación del estado estacionario

Consideremos el siguiente esquema de reacción secuencial:

$$A \xrightarrow{k_A} I_1 \xrightarrow{k_1} I_2 \xrightarrow{k_2} P \qquad (36.60)$$

En esta reacción, la formación de producto resulta de la formación y desaparición de dos especies intermedias, I_1 y I_2. Las expresiones de las velocidades diferenciales para este esquema son las siguientes:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_A[A] \qquad (36.61)$$

$$\frac{d[I_1]}{dt} = k_A[A] - k_1[I_1] \qquad (36.62)$$

$$\frac{d[I_2]}{dt} = k_1[I_1] - k_2[I_2] \qquad (36.63)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[I_2] \qquad (36.64)$$

La determinación de las concentraciones dependientes del tiempo para las especies involucradas en esta reacción por integración de las expresiones de velocidad diferencial no es trivial, por tanto, ¿cómo se pueden determinar las concentraciones? Una aproximación es usar el método de Euler para determinar las concentraciones en función del tiempo. El resultado de esta aproximación para $k_A = 0.02$ s^{-1} y $k_1 = k_2 = 0.2$ s^{-1} se presenta en la Figura 36.10. Nótese que por la magnitud relativa de las constantes de velocidad se producen sólo concentraciones intermedias modestas.

La inspección de la Figura 36.10 ilustra que además las pequeñas concentraciones de intermedio, $[I_1]$ e $[I_2]$ cambian muy poco con el tiempo, de forma que las derivadas con respecto al tiempo de esas concentraciones se pueden igualar aproximadamente a cero:

$$\frac{d[I]}{dt} = 0 \qquad (36.65)$$

La Ecuación (36.65) se conoce como la **aproximación del estado estacionario.** Esta aproximación se usa para evaluar las expresiones de velocidad diferencial, simplemente haciendo que las

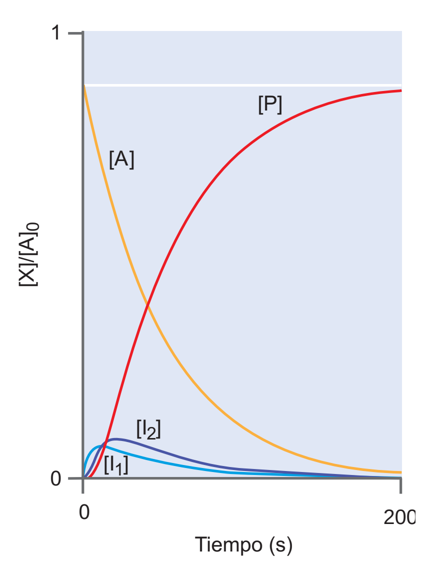


FIGURA 36.10
Concentraciones determinadas por la evaluación numérica del esquema de reacción secuencial propuesto en la Ecuación (36.44) donde $k_A = 0.02\ \mathrm{s}^{-1}$ y $k_1 = k_2 = 0.2\ \mathrm{s}^{-1}$.

derivadas con respecto al tiempo de todos los intermedios sean cero. Esta aproximación es particularmente buena cuando la velocidad de desaparición del intermedio es mayor que la velocidad de formación, de forma que los intermedios están presentes en concentraciones muy pequeñas durante la reacción (como en el caso ilustrado en la Figura 36.10). Aplicando la aproximación del estado estacionario a I_1 en la reacción ejemplo, resulta la siguiente expresión para $[I_1]$:

$$\frac{d[\mathrm{I}_1]_{ee}}{dt} = 0 = k_A[\mathrm{A}] - k_1[\mathrm{I}_1]_{ee}$$

$$[\mathrm{I}_1]_{ee} = \frac{k_A}{k_1}[\mathrm{A}] = \frac{k_A}{k_1}[\mathrm{A}]_0 e^{-k_A t} \tag{36.66}$$

donde el subíndice *ee* indica que la concentración es la predicha usando la aproximación del estado estacionario. La igualdad final de la Ecuación (36.66) resulta de la integración de la expresión de velocidad diferencial para [A] con las condiciones iniciales de $[\mathrm{A}]_0 \neq 0$ y todas las demás concentraciones nulas. La correspondiente expresión para $[I_2]$ en la aproximación del estado estacionario, es

$$\frac{d[\mathrm{I}_2]_{ee}}{dt} = 0 = k_1[\mathrm{I}_1]_{ee} - k_2[\mathrm{I}_2]_{ee}$$

$$[\mathrm{I}_2]_{ee} = \frac{k_1}{k_2}[\mathrm{I}_1]_{ee} = \frac{k_A}{k_2}[\mathrm{A}]_0 e^{-k_A t} \tag{36.67}$$

Finalmente, la expresión diferencial de P es

$$\frac{d[\mathrm{P}]_{ee}}{dt} = k_2[\mathrm{I}_2] = k_A[\mathrm{A}]_0 e^{-k_A t} \tag{36.68}$$

La integración de la Ecuación (36.68) produce la expresión ahora familiar de [P]:

$$[\mathrm{P}]_{ee} = [\mathrm{A}]_0(1 - e^{-k_A t}) \tag{36.69}$$

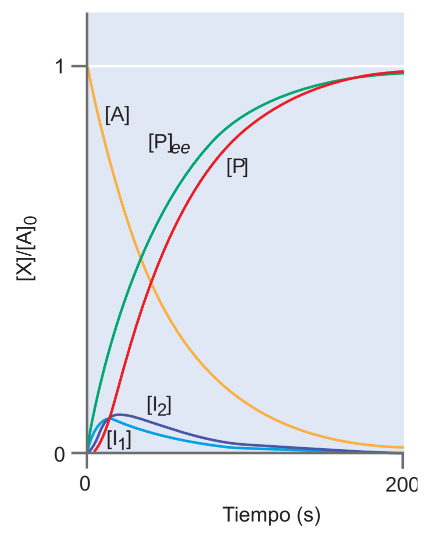


FIGURA 36.11
Comparación de los perfiles de concentración numérico y del estado estacionario para el esquema de reacción secuencial presentado en la Ecuaciónn (36.44) donde $k_A = 0.02\ \mathrm{s}^{-1}$ y $k_1 = k_2 = 0.2\ \mathrm{s}^{-1}$. Las curvas correspondientes a la aproximación del estado estacionario se indican mediante el subíndice *ee*.

La Ecuación (36.69) demuestra que con la aproximación del estado estacionario, se predice [P] demostrando consistencia cinética con la desaparición de primer orden de A.

¿Cuándo es válida la aproximación del estado estacionario? La aproximación requiere que la concentración del intermedio sea constante en función del tiempo. Consideremos la concentración del primer intermedio en la aproximación del estado estacionario. La derivada con respecto al tiempo de $[I_1]_{ss}$ es

$$\frac{d[\mathrm{I}_1]_{ee}}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{k_A}{k_1}[\mathrm{A}]_0 e^{-k_A t}\right) = -\frac{k_A^2}{k_1}[\mathrm{A}]_0 e^{-k_A t} \tag{36.70}$$

La aproximación del estado estacionario es válida cuando la Ecuación (36.70) es igual a cero, lo cual es cierto si $k_1 >> k_A{}^2[\mathrm{A}]_0$. En otras palabras, k_1 debe ser suficientemente grande para que $[I_1]$ sea pequeño siempre. Una lógica similar se aplica a I_2 para la que es válida la aproximación del estado estacionario cuando $k_2 >> k_A{}^2[\mathrm{A}]_0$.

La Figura 36.11 presenta una comparación entre las concentraciones determinadas numéricamente y las predichas para la reacción secuencial de dos intermedios, donde $k_A = 0.02\ \mathrm{s}^{-1}$ y $k_1 = k_2 = 0.2\ \mathrm{s}^{-1}$. Nótese que incluso en estas condiciones en que se espera que sea válida la aproximación del estado estacionario, es evidente la discrepancia entre [P] determinada por evaluación numérica frente al valor de la aproximación del estado estacionario, $[\mathrm{P}]_{ee}$. En los ejemplos presentados aquí, la aproximación del estado estacionario es relativamente fácil de implementar; sin embargo, en muchas reacciones la aproximación de la concentración constante del intermdio con el tiempo no es apropiada. Además, la aproximación del estado estacionario es difícil de implementar si las concentraciones de intermdio no están aisladas en una o dos de las expresiones de velocidad diferencial deducidas a partir del mecanismo de interés.

PROBLEMA EJEMPLO 36.6

Consideremos el esquema de reacción secuencial siguiente:

$$\mathrm{A} \xrightarrow{k_A} \mathrm{I} \xrightarrow{k_I} \mathrm{P}$$

Suponiendo que sólo está presente el reactante A a $t = 0$, ¿cuál es la dependencia con el tiempo que se espera para [P], usando la aproximación del estado estacionario?

Solución

Las expresiones de velocidad diferencial para esta reacción fueron proporcionadas en las Ecuaciones (36.47), (36.48) y (36.49):

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = -k_A[\mathrm{A}]$$

$$\frac{d[\mathrm{I}]}{dt} = k_A[\mathrm{A}] - k_I[\mathrm{I}]$$

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = k_I[\mathrm{I}]$$

Aplicando la aproximación del estado estacionario a la expresión de la velocidad diferencial de I y sustituyendo en la expresión integrada de [A] de la Ecuación (36.51) tenemos

$$\frac{d[\mathrm{I}]}{dt} = 0 = k_A[\mathrm{A}] - k_I[\mathrm{I}]$$

$$\frac{k_A}{k_I}[\mathrm{A}] = \frac{k_A}{k_I}[\mathrm{A}]_0 e^{-k_A t} = [\mathrm{I}]$$

Sustituyendo la expresión precedente para [I] en la expresión de velocidad diferencial para el producto e integrando, tenemos

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = k_I[\mathrm{I}] = \frac{k_A}{k_I}\left(k_I[\mathrm{A}]_0 e^{-k_A t}\right)$$

$$\int_0^{[\mathrm{P}]} d[\mathrm{P}] = k_A[\mathrm{A}]_0 \int_0^t e^{-k_A t}$$

$$[\mathrm{P}] = k_A[\mathrm{A}]_0 \left[\frac{1}{k_A}\left(1 - e^{-k_A t}\right)\right]$$

$$[\mathrm{P}] = [\mathrm{A}]_0\left(1 - e^{-k_A t}\right)$$

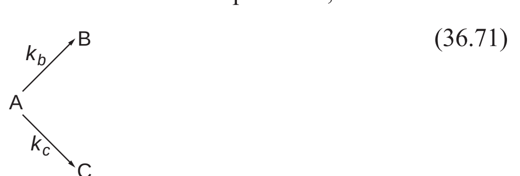
Esta expresión de [P] es idéntica a la deducida en el límite en el que la desaparición de A es la etapa limitante en la reacción secuencial [Ecuación (36.59)].



36.1 Cinética de reacciones secuenciales

36.8 Reacciones paralelas

En las reacciones discutidas hasta aquí, la desaparición del reactante origina la producción de una especie única. Sin embargo, en muchos ejemplos un único reactante puede dar lugar a una variedad de productos. Tales reacciones se denominan **reacciones paralelas.** Consideremos la reacción siguiente en la que el reactante A puede formar uno de dos productos, B o C:



Las expresiones de la velocidad diferencial para el reactante y los productos son

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = -k_B[\mathrm{A}] - k_C[\mathrm{A}] = -(k_B + k_C)[\mathrm{A}] \tag{36.72}$$

$$\frac{d[\mathrm{B}]}{dt} = k_B[\mathrm{A}] \tag{36.73}$$

$$\frac{d[\mathrm{C}]}{dt} = k_C[\mathrm{A}] \tag{36.74}$$

La integración de la expresión correspondiente a [A] con las condiciones iniciales $[\mathrm{A}]_0 \neq 0$ y [B] = [C] = 0 da lugar a

$$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 e^{-(k_B + k_C)t} \tag{36.75}$$

Las concentraciones de productos se pueden determinar sustituyendo la expresión para [A] en las expresiones de la velocidad diferencial e integrando, lo que da como resultado

$$[\mathrm{B}] = \frac{k_B}{k_B + k_c}[\mathrm{A}]_0 (1 - e^{-(k_B + k_C)t}) \tag{36.76}$$

$$[\mathrm{C}] = \frac{k_C}{k_B + k_c}[\mathrm{A}]_0 (1 - e^{-(k_B + k_C)t}) \tag{36.77}$$

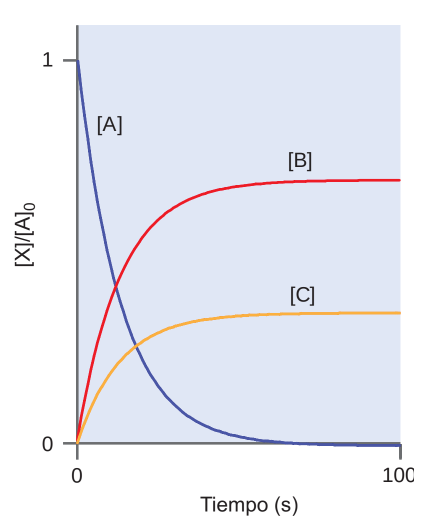


FIGURA 36.12
Concentraciones de reacciones paralelas, donde $k_B = 2k_C = 0.1\ \mathrm{s}^{-1}$.

La Figura 36.12 proporciona una ilustración de las concentraciones de reactantes y productos para esta reacción de ramificación donde $k_B = 2k_C = 0.1\ \mathrm{s}^{-1}$. Unas cuantas tendencias generales mostradas por las reacciones de ramificación son evidentes en la figura. Primero, nótese que la desaparición de A se da con una constante de velocidad igual a $k_B + k_C$, suma de las constantes de velocidad de cada rama de la reacción. Segundo, la ratio de las concentraciones de producto es independiente del tiempo. Esto es, en cualquier tiempo, la ratio [B]/[C] es idéntica. Este comportamiento es consistente con las Ecuaciones (36.76) y (36.77) donde se predice esta ratio de concentraciones de productos

$$\frac{[\mathrm{B}]}{[\mathrm{C}]} = \frac{k_B}{k_C} \tag{36.78}$$

La Ecuación (36.78) es un resultado muy interesante. La ecuación establece que conforme crece la constante de velocidad de una de las ramas de la reacción en relación a la otra, mayor será la concentración final del correspondiente producto. Además, no hay dependencia del tiempo en la Ecuación (36.78); por tanto, la ratio de los productos permanece constante en el tiempo.

La Ecuación (36.78) muestra que la extensión de la formación de producto en una reacción paralela es dependiente de las constantes de velocidad. Otra vía para ver este comportamiento es con respecto a la probabilidad; cuanto mayor constante de velocidad tenga un proceso dado, más probable será que se forme ese producto. El **rendimiento,** Φ, se define como la probabilidad de que un producto dado se forme por transofrmación del reactante:



36.2 Cinética de reacciones paralelas

$$\Phi_i = \frac{k_i}{\sum_n k_n} \tag{36.79}$$

En la Ecuación (36.79), k_i es la constante de velocidad de la reacción que da lugar a la formación del producto de interés indicado por el subíndice i. El denominador es la suma de todas las constantes de velocidad para la reacción de ramificación. El rendimiento total es la suma de los rendimientos de la formación de cada producto, y está normalizado, de forma que

$$\sum_i \Phi_i = 1 \tag{36.80}$$

En el ejemplo de reacción descrito en la Figura 36.12 donde $k_B = 2k_C$, el rendimiento para la formación de producto C es

$$\Phi_C = \frac{k_C}{k_B + k_C} = \frac{k_C}{(2k_C) + k_C} = \frac{1}{3} \tag{36.81}$$

Como sólo hay dos ramas en esta reacción, $\Phi_B = 2/3$. La inspección de la Figura 36.12 revela que [B] = 2[C], lo cual es consistente con los rendimientos calculados.

PROBLEMA EJEMPLO 36.7

En condiciones ácidas, la bencil penicilina (BP) sufre las siguientes reacciones en paralelo:

En las estructuras moleculares, R_1 y R_2 indican sustituyentes alquilo. En una solución en la que pH = 3, las constantes de velocidad para el proceso a 22°C son $k_1 = 7.0 \times 10^{-4}\ s^{-1}$, $k_2 = 4.1 \times 10^{-3}\ s^{-1}$ y $k_3 = 5.7 \times 10^{-3}\ s^{-1}$. ¿Cuál es el rendimiento de la formación de P_1?

Solución

Usando la Ecuación (36.79),

$$\Phi_{P_1} = \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3} = \frac{7.0\times10^{-4}\,s^{-1}}{7.0\times10^{-4}\,s^{-1} + 4.1\times10^{-3}\,s^{-1} + 5.7\times10^{-3}\,s^{-1}} = 0.067$$

Cuando BP sufre la disociación catalizada por ácido, el 6.7% produce la formación de P_1.

36.9 Dependencia de las constantes de velocidad con la temperatura

Como mencionamos al comienzo de este capítulo, las constantes de velocidad k son, generalmente, cantidades dependientes de la temperatura. Experimentalmente, se observa que para muchas reacciones una gráfica de ln(k) frente a T^{-1} muestra un comportamiento lineal o cercano al lineal. La siguiente relación empírica entre la temperatura y k, primeramente propuesta por Arrhenius a finales de 1800, se conoce como la **ecuación de Arrhenius:**

$$k = Ae^{-E_a/RT} \tag{36.82}$$

En la Ecuación (36.82), la constante A se denomina **factor de frecuencia** o **factor preexponencial de Arrhenius,** y E_a es la **energía de activación** de la reacción. Las unidades del factor preexponencial son idénticas a las de la constante de velocidad y varían dependiendo del orden de la reacción. La energía de activación está en unidades de energía mol^{-1} (por ejemplo kJ mol^{-1}). El logaritmo natural de la Ecuación (36.82) produce la siguiente expresión:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R}\frac{1}{T} \tag{36.83}$$

La Ecuación (36.83) predice que una gráfica de $\ln(k)$ frente a T^{-1} dará una recta con pendiente $-E_a/R$ y ordenada en el origen igual a $\ln(A)$. El Problema Ejemplo 36.8 ejemplifica la aplicación de la Ecuación (36.83) para determinar los parámetros de Arrhenius de la reacción.

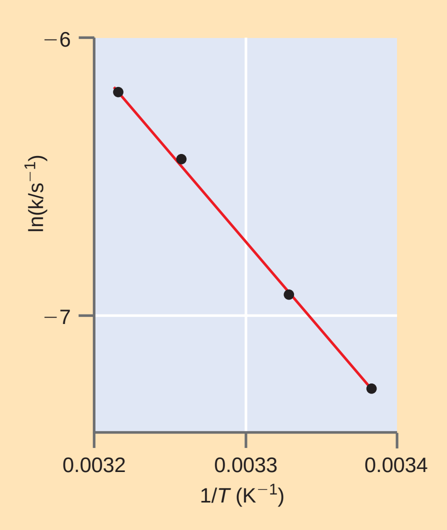
PROBLEMA EJEMPLO 36.8

Se investiga la dependencia con la temperatura de la hidrólisis catalizada por ácidos de la penicilina (ilustrada en el Problema Ejemplo 36.7) y la variación de k_1 con la temperatura se da en la siguiente tabla. ¿Cuál es la energía de activación y el factor preexponencial de Arrhenius para esta rama de la reacción de hidrólisis?

Temperatura (°C)	k_1 (s^{-1})
22.2	7.0×10^{-4}
27.2	9.8×10^{-4}
33.7	1.6×10^{-3}
38.0	2.0×10^{-3}

Solución

Se muestra una representación de $\ln(k_1)$ frente a T^{-1}:



Los datos se indican por los puntos, y la línea continua corresponde al ajuste lineal por mínimos cuadrados de los datos. La ecuación de la línea es

$$\ln(k) = (-6306.3 \text{ K})\frac{1}{T} + 14.1$$

Como se muestra en la Ecuación (36.83), la pendiente es igual a $-E_a/R$, de forma que

$$6306.3 \text{ K} = \frac{E_a}{R} \Rightarrow E_a = 52{,}400 \text{ J mol}^{-1} = 52.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La ordenada en el origen es igual a $\ln(A)$, de forma que

$$A = e^{14.1} = 1.33 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$$

El origen del término de energía en la expresión de Arrhenius se puede entender como sigue. La energía de activación corresponde a la energía necesaria para que la reacción química ocurra. Conceptualmente, visualizamos una reacción química conforme ocurre según un perfil de energía como se ilustra en la Figura 36.13. Si los reactantes tienen una energía mayor que la energía de activación, la reacción procede. La dependencia exponencial de la energía de activación es consistente con la estadística de Boltzmann, con $\exp(-E_a/RT)$ representando

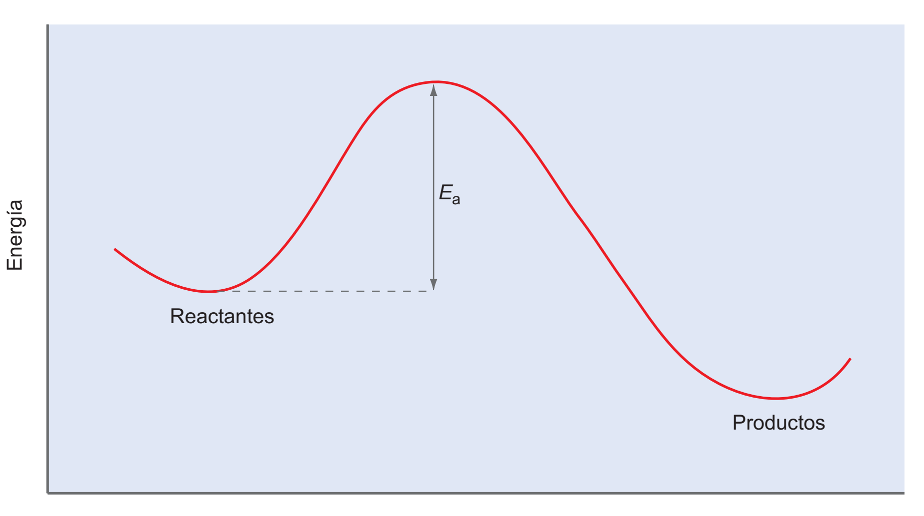


FIGURA 36.13
Dibujo esquemático del perfil de energía de una reacción química. Los reactantes deben adquirir suficiente energía para sobrepasar la energía de activación, E_a, de la reacción. La coordenada de reacción representa los cambios de enlaces y geometría que ocurren en la transformación de reactantes a productos.

la fracción de moléculas con suficiente energía cinética para sufrir la reacción (Capítulo 31). Conforme la energía de activación aumenta, la fracción de moléculas con suficiente energía para reaccionar disminuirá, al igual que la velocidad de reacción.

No todas las reacciones químicas muestran el comportamiento de Arrhenius. Específicamente, la suposición inherente en la Ecuación (36.83) es que ambos E_a y A son cantidades independientes de la temperatura. Sin embargo, hay muchas reacciones para las que una gráfica de ln(k) frente a T^{-1} no da lugar a una línea recta, consistente con la dependencia de la temperatura de uno o ambos parámetros de Arrhenius. Las modernas teorías de las velocidades de reacción predicen que la constante de velocidad exhibirá el comportamiento siguiente:

$$k = aT^m e^{-E'/RT}$$

donde a y E' son cantidades independientes de la temperatura, y m puede adoptar valores tales como 1, 1/2, y −1/2 dependiendo de los detalles de la teoría usada para predecir la constante de velocidad. Por ejemplo, en la sección posterior sobre la teoría del complejo activado (Sección 36.14), se predice un valor de $m = 1$. Con este valor de m, una gráfica de ln(k/T) frente a T^{-1} dará una línea recta con pendiente igual a $-E'/R$ y ordenada en el origen igual a ln(a). Pese a que las limitaciones de la expresión de Arrhenius son bien conocidas, esta relación proporciona una descripción adecuada con la dependencia de la temperatura de las constantes de velocidad de reacción para una amplia variedad de reacciones.

36.10 Reacciones reversibles y equilibrio

En los modelos cinéticos discutidos en las secciones anteriores, se supuso que los reactantes forman productos y que la reacción opuesta “hacia atrás”, no ocurre. Sin embargo, la **coordenada de reacción** presentada en la Figura 36.14 sugiere que, dependiendo de la energética de la reacción, tales reacciones pueden claramente darse. Específicamente, la figura ilustra que los reactantes forman productos si tienen energía una que supere a la energía de activación de la reacción. Pero ¿qué ocurre si la coordenada de reacción se interpreta desde la perspectiva de los productos? ¿Puede recorrerse la coordenada a la inversa, con productos que retornan a reactantes superando la barrera de la energía de activación desde los productos, E'_a,? Tales **reacciones reversibles** se discuten en esta sección.

Consideremos la siguiente reacción en la que la reacción directa es de primer orden en A, y la reacción inversa es de primer orden en B:

$$\mathrm{A} \underset{k_B}{\overset{k_A}{\rightleftarrows}} \mathrm{B} \tag{36.84}$$

Las constantes de velocidad directa e inversa son k_A y k_B, respectivamente. Las expresiones de la ley de velocidad integrada se pueden obtener para esta reacción comenzando con las expresion de las velocidades diferenciales de los reactantes y productos:

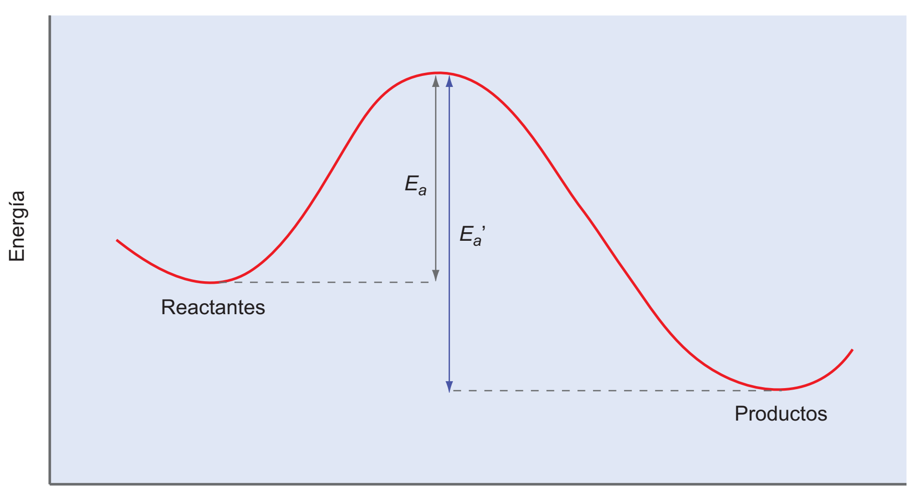


FIGURA 36.14
Las coordenadas de reacción muestran la energía de activación de los reactantes para formar productos, E_a y la reacción inversa en la que se forma los reactantes, E'_a.

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = -k_A[\mathrm{A}] + k_B[\mathrm{B}] \tag{36.85}$$

$$\frac{d[\mathrm{B}]}{dt} = k_A[\mathrm{A}] - k_B[\mathrm{B}] \tag{36.86}$$

La Ecuación (36.85) se contrastará con la expresión de lavelocidad diferencial para la desaparición del reactante de primer orden dada por la Ecuación (36.26). La desaparición del reactante está incluida a través del término $-k_A$[A] similar a la desaparición de primer orden discutida anteriormente, sin embargo, ahora se incluye un segundo término que implica la formación de reactante por la desaparición del producto, k_B[B]. Las condiciones iniciales son idénticas a las empleadas en las secciones previas. Sólo hay reactante presente en $t = 0$, y la suma de la concentración de reactante y producto para $t > 0$ debe ser igual a la concentración inicial de reactante:

$$[\mathrm{A}]_0 = [\mathrm{A}] + [\mathrm{B}] \tag{36.87}$$

Con esas condiciones iniciales, la Ecuación (36.59) se puede integrar como sigue:

$$\begin{aligned} \frac{d[\mathrm{A}]}{dt} &= -k_A[\mathrm{A}] + k_B[\mathrm{B}] \\ &= -k_A[\mathrm{A}] + k_B([\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{A}]) \\ &= -[\mathrm{A}](k_A + k_B) + k_B[\mathrm{A}]_0 \\ \int_{[\mathrm{A}]_0}^{[\mathrm{A}]} \frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}](k_A + k_B) - k_B[\mathrm{A}]_0} &= -\int_0^t dt \end{aligned} \tag{36.88}$$

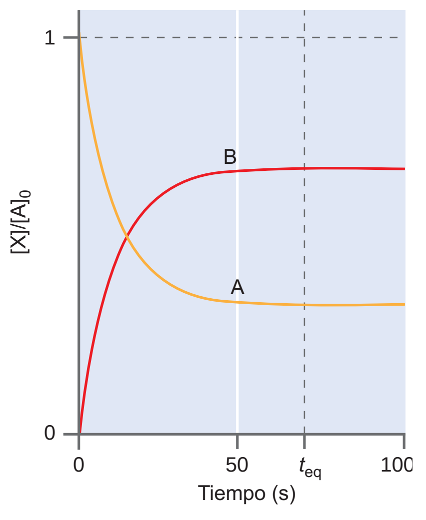


FIGURA 36.15
Concentraciones dependientes del tiempo en las que existen ambas reacciones, directa e inversa, entre reactante A y producto B. En este ejemplo, $k_A = 2k_B = 0.06\ \mathrm{s}^{-1}$. Nótese que las concentraciones alcanzan un valor constante a tiempos grandes ($t \geq t_{eq}$) cuando la reacción alcanza el equilibrio.

La Ecuación (36.88) se puede evaluar usando la siguiente integral estándar:

$$\int \frac{dx}{(a + bx)} = \frac{1}{b}\ln(a + bx)$$

Usando esta relación con las condiciones iniciales especificadas anteriormente, las concentraciones de reactantes y productos son

$$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 \frac{k_B + k_A e^{-(k_A + k_B)t}}{k_A + k_B} \tag{36.89}$$

$$[\mathrm{B}] = [\mathrm{A}]_0 \left(1 - \frac{k_B + k_A e^{-(k_A + k_B)t}}{k_A + k_B}\right) \tag{36.90}$$

La Figura 36.15 presenta la dependencia con el tiempo de [A] y [B] para el caso en el que $k_A = 2k_B = 0.06\ \mathrm{s}^{-1}$. Nótese que [A] sufre un decaimiento exponencial con una constante de

velocidad aparente igual a $k_A + k_B$ y [B] aparece exponencialmente con una constante de velocidad equivalente. Si la reacción inversa no estuviera presente, sería de esperar que [A] decayera a cero; sin embargo, la existencia de la reacción inversa provoca que ambos [A] y [B] sean no nulos a tiempos grandes. La concentración de reactante y producto a tiempos largos se define como la concentración de equilibrio. Las concentraciones de equilibrio son iguales al límite de las Ecuaciones (36.89) y (36.90) cuando el tiempo tiende a infinito:

$$[\mathrm{A}]_{eq} = \lim_{t\to\infty}[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 \frac{k_B}{k_A + k_B} \tag{36.91}$$

$$[\mathrm{B}]_{eq} = \lim_{t\to\infty}[\mathrm{B}] = [\mathrm{A}]_0 \left(1 - \frac{k_B}{k_A + k_B}\right) \tag{36.92}$$

Las Ecuaciones (36.91) y (36.92) muestran que las concentraciones de reactantes y productos alcanzan una constancia o valor de equilibrio que depende de los valores relativos de las constantes de velocidad directa e inversa.

Teóricamente, se debe esperar una cantidad infinita de tiempo antes de que se alcance el equilibrio. En la práctica, habrá un tiempo después del cual las concentraciones de reactantes y productos serán suficientemente próximas al equilibrio y los cambios de esas concentraciones con el tiempo serán tan pequeños que es razonable aproximar el sistema como si hubiera alcanzado el equilibrio. Este tiempo se indica por t_{eq} en la Figura 36.15, donde se muestra que las concentraciones están cerca de sus valores de equilibrio para tiempos posteriores a t_{eq}. Después de que el equilibrio se ha establecido, la independencia del tiempo de las concentraciones de reactantes y productos se puede expresar como

$$\frac{d[\mathrm{A}]_{eq}}{dt} = \frac{d[\mathrm{B}]_{eq}}{dt} = 0 \tag{36.93}$$

Los subíndices de la Ecuación (36.93) indican que la igualdad se aplica sólo después de que se haya establecido el equilibrio. Un error común es considerar que la Ecuación (36.93) establece que en el equilibrio las velocidades de reacción directa e inversa son cero. En lugar de ello, en el equilibrio las velocidades de reacción directa e inversa son iguales, pero no cero, de forma que la concentración macroscópica de reactantes y productos no evolucionan con el tiempo. Esto es, las reacciones directa e inversa se dan, pero transcurren con velocidades iguales en el equilibrio. Usando la Ecuación (36.93) en combinación con las expresiones de velocidad diferencial para el reactante [Ecuación (36.85)], llegamos a una relación que nos resulta familiar:

$$\frac{d[\mathrm{A}]_{eq}}{dt} = \frac{d[\mathrm{B}]_{eq}}{dt} = 0 = -k_A[\mathrm{A}]_{eq} + k_B[\mathrm{B}]_{eq}$$

$$\frac{k_A}{k_B} = \frac{[\mathrm{B}]_{eq}}{[\mathrm{A}]_{eq}} = K_c \tag{36.94}$$

En esta ecuación, K_c es la constante de equilibrio definida en términos de concentración. Esta cantidad es idéntica a la encontrada primeramente en Termodinámica (Capítulo 6) y Mecánica Estadística (Capítulo 33). Ahora tenemos una definición de equilibrio desde la perspectiva cinética; por tanto, la Ecuación (36.94) es un resultado notable en el que el concepto de equilibrio descrito desde estas tres diferentes perspectivas está conectado mediante una ecuación engañosamente simple. Desde el punto de vista cinético, K_c está relacionada con la ratio de las constantes de velocidad directa e inversa de la reacción. Cuanto mayor sea la constante de velocidad directa en relación a la de la reacción inversa, el equilibrio favorecerá más a los productos que los reactantes.

La Figura 36.16 ilustra la metodología para determinar las constantes de velocidad directa o inversa. Específicamente, la medida de la cinética de desaparición de los reactantes (o equivalentemente la cinética de formación de los productos) proporciona una medida de la constante de velocidad aparente, $k_A + k_B$. La medida de K_c, o las concentraciones de los reactantes y productos en el equilibrio, proporciona una medida de la ratio de las constantes de velocidad directa e inversa. Ambas medidas representan un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas que se puede resolver fácilmente para determinar k_A y k_B.

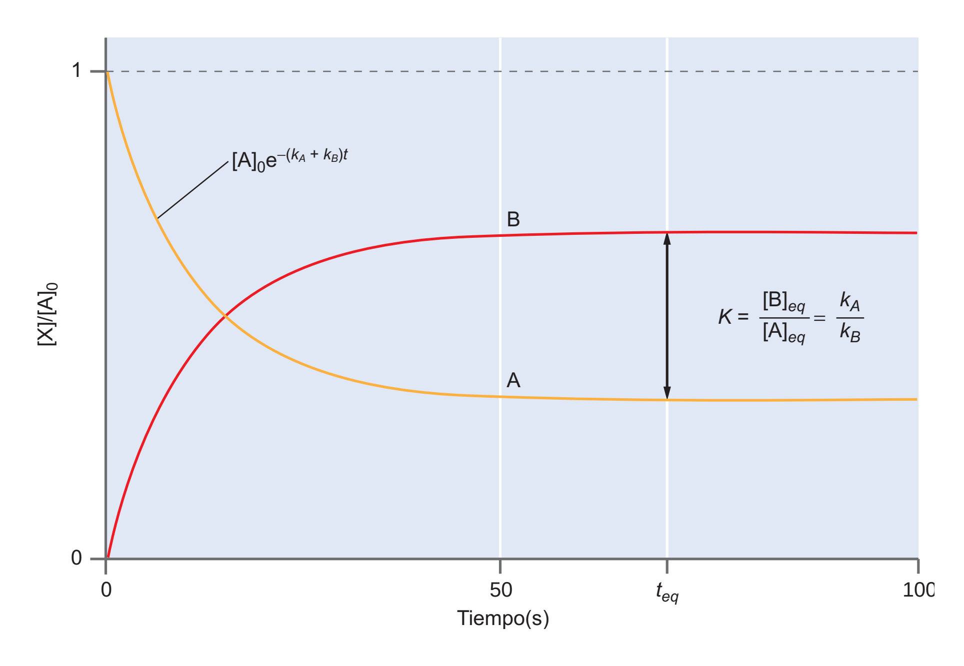
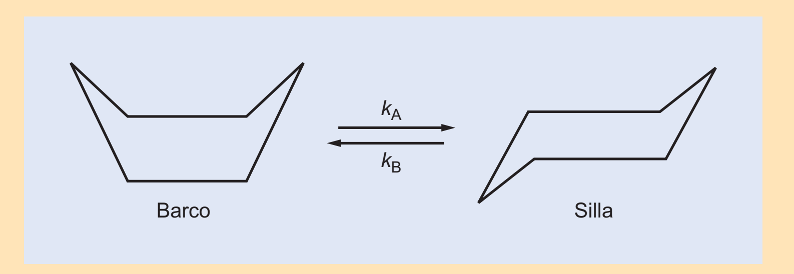


FIGURA 36.16
Metodología para determinar las constantes de velocidad directa e inversa. La constante de velocidad aparente para el decaimiento de los reactantes es igual a la suma de las constantes de velocidad directa, k_A, e inversa, k_B. La constante de equilibrio es igual a k_A/k_B. Estas dos medidas proporcionan un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas que se puede resolver fácilmente para obtener k_A y k_B.

PROBLEMA EJEMPLO 36.9

Consideremos la interconversión de la conformaciones “barco” y “silla” del ciclohexano:



La reacción es de primer orden en cada sentido, con una constante de equilibrio de 10^4. La energía de activación para la conversión del confórmero silla al confórmero barco es 42 kJ/mol. Suponiendo un factor preexponencial de Arrhenius de 10^{12} s^{-1}, ¿cuál es la constante de velocidad esperable a 298 K si se iniciara esta reacción partiendo sólo del confórmero barco?

Solución

Usando la expresión de Arrhenius de la Ecuación (36.56), k_B está dada por

$$k_B = Ae^{-E_a/RT} = 10^{12}\,\text{s}^{-1}\exp\left[\frac{-42{,}000\ \text{J mol}^{-1}}{(8.314\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})(298\ \text{K})}\right]$$
$$= 4.34\times 10^4\,\text{s}^{-1}$$

Usando la constante de equilibrio, k_A se puede determinar como sigue:

$$K_c = 10^4 = \frac{k_A}{k_B}$$
$$k_A = 10^4 k_B = 10^4(4.34\times 10^4\,\text{s}^{-1}) = 4.34\times 10^8\,\text{s}^{-1}$$

Finalmente, la constante de velocidad aparente es simplemente la suma de k_A y k_B:

$$k_{ap} = k_A + k_B \approx 4.34\times 10^8\,\text{s}^{-1}$$

SUPLEMENTO

36.11 Métodos de perturbación-relajación

La sección previa muestra que para las reacciones con constantes de velocidad directa e inversa apreciables se establecen aproximaciones para las concentraciones de equilibrio a un tiempo posterior a la iniciación de la reacción. Las constantes de velocidad directa e inversa para tales reacciones se pueden determinar controlando la evolución de las concentraciones de reactantes o productos conforme se aproximan al equilibrio y midiendo dichas concentraciones de equilibrio. Pero ¿qué ocurre si las condiciones iniciales de la reacción no se pueden controlar? Por ejemplo, ¿qué ocurre si es imposible aislar los reactantes de forma que es imposible la iniciación de la reacción a un tiempo especificado? En tales situaciones, la aplicación de la metodología descrita en la sección precedente para determinar las constantes de velocidad directa e inversa no es posible. Sin embargo, si se puede perturbar el sistema cambiando la temperatura, presión o concentración, el sistema no estará en equilibrio y evolucionará hasta que se establezca un nuevo equilibrio. Si la perturbación ocurre en una escala de tiempo que es rápida comparada con la relajación del sistema, la cinética de la relajación se puede controlar y relacionar con las constantes de velocidad directa e inversa. Esta es la idea conceptual tras los métodos de perturbación y sus aplicaciones a las cinéticas químicas.

Hay muchas técnicas de perturbación; sin embargo, nos centramos aquí en los métodos de **salto de temperatura** (o salto T) para ilustrar el tipo de información disponible usando las técnicas de perturbación. Consideremos de nuevo la siguiente reacción en la que ambas reacciones, directa e inversa, son de primer orden:

$$\mathrm{A} \underset{k_B}{\overset{k_A}{\rightleftarrows}} \mathrm{B} \tag{36.95}$$

A continuación, acontece un rápido cambio de temperatura de forma que las constantes de velocidad directa e inversa se alteran de acuerdo con la expresión de Arrhenius de la Ecuación (36.82), y se establece un nuevo equilibrio:

$$\mathrm{A} \underset{k_B^+}{\overset{k_A^+}{\rightleftarrows}} \mathrm{B} \tag{36.96}$$

El superíndice + en esta expresión indica que las constantes de velocidad corresponden a las condiciones tras el salto de temperatura. Siguiendo el salto de temperatura, las concentraciones de reactantes y productos evolucionan hasta que se alcanzan las concentraciones del nuevo equilibrio. En el nuevo equilibrio, la velocidad diferencial para el reactante es igual a cero, de forma que

$$\frac{d[\mathrm{A}]_{eq}}{dt} = 0 = -k_A^+[\mathrm{A}]_{eq} + k_B^+[\mathrm{B}]_{eq} \tag{36.97}$$

$$k_A^+[\mathrm{A}]_{eq} = k_B^+[\mathrm{B}]_{eq}$$

Los subíndices de las concentraciones de reactantes y productos representan las concentraciones del nuevo equilibrio después del salto de temperatura. La evolución de las concentraciones de reactantes y productos desde los valores previos al salto de temperatura a los valores tras el salto, se pueden expresar usando un coeficiente de avance de la reacción (Sección 36.2). Específicamente, la variable ξ representa la extensión en la que la concentración previa al salto se desplaza de la concentración de equilibrio tras el salto:

$$[\mathrm{A}] - \xi = [\mathrm{A}]_{eq} \tag{36.98}$$

$$[\mathrm{B}] + \xi = [\mathrm{B}]_{eq} \tag{36.99}$$

Immediatamente después del salto de temperatura, las concentraciones evolucionarán hasta que se alcance el equilibrio. Usando esta idea, la expresión de la velocidad diferencial para describir la extensión del avance de reacción es como sigue:

$$\frac{d\xi}{dt} = -k_A^+[\mathrm{A}] + k_B^+[\mathrm{B}]$$

Nótese en esta ecuación que las constantes de velocidad directa e inversa son los valores tras el salto de temperatura. La sustitución de las Ecuaciones (36.98) y (36.99) en la expresión de la velocidad diferencial da lugar a lo siguiente:

$$\begin{aligned}\frac{d\xi}{dt} &= -k_A^+(\xi + [\mathrm{A}]_{eq}) + k_B^+(-\xi + [\mathrm{B}]_{eq}) \\ &= -k_A^+[\mathrm{A}]_{eq} + k_B^+[\mathrm{B}]_{eq} - \xi(k_A^+ + k_B^+) \\ &= -\xi(k_A^+ + k_B^+) \end{aligned} \tag{36.100}$$

En la etapa final de la ecuación precedente, la deducción se ha llevado a cabo reconociendo que en el equilibrio los dos primeros términos se cancelan, de acuerdo con la Ecuación (36.97). El tiempo de relajación, τ, se define como sigue:

$$\tau = (k_A^+ + k_B^+)^{-1} \tag{36.101}$$

Empleando el tiempo de relajación, la Ecuación (36.100) se evalúa fácilmente:

$$\begin{aligned}\frac{d\xi}{dt} &= -\frac{\xi}{\tau} \\ \int_{\xi_0}^{\xi} \frac{d\xi}{\xi} &= -\frac{1}{\tau}\int_0^t dt \\ \xi &= \xi_0 e^{-t/\tau}\end{aligned} \tag{36.102}$$

La Ecuación (36.102) muestra que para esta reacción, las concentraciones cambian exponencialmente y el tiempo de relajación es el tiempo preciso para que el coeficiente del avance de la reacción decaiga a e^{-1} de su valor inicial. La escala de tiempo para la relajación tras el salto de temperatura está relacionada con la suma de las constantes de velocidad directa e inversa. Esta información se puede usar en combinación con la constante de equilibrio (dada por la medida de $[\mathrm{A}]_{eq}$ y $[\mathrm{B}]_{eq}$) para determinar los valores individuales de las constantes de velocidad. La Figura 36.17 presenta un esquema de este proceso.

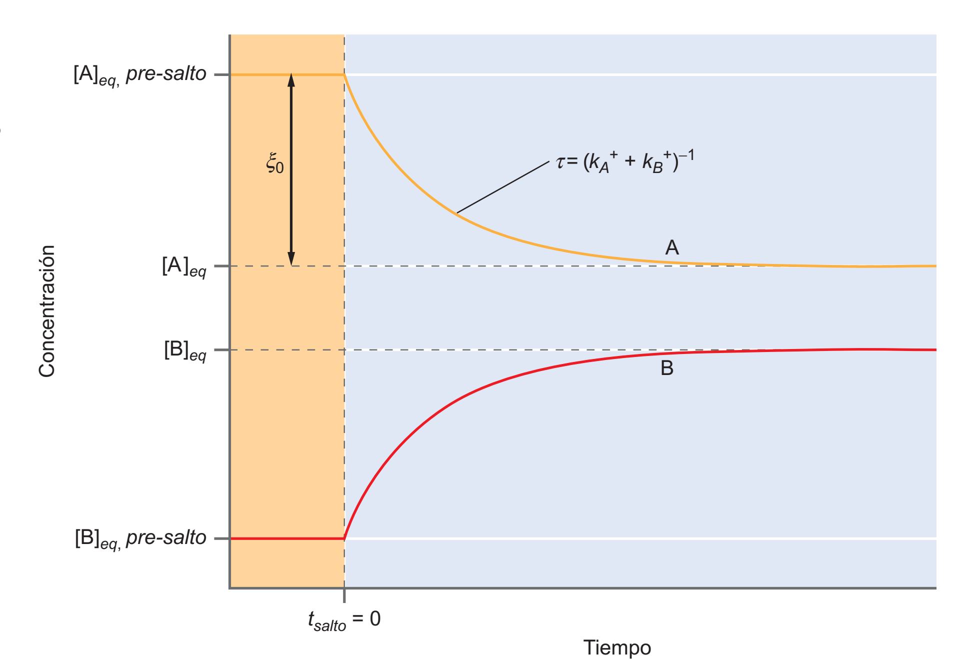


FIGURA 36.17
Ejemplo de un experimento de salto de temperatura para una reacción en la que la velocidad de los procesos directo e inverso son de primer orden. Las partes amarilla y azul de la gráfica indican el tiempo antes y después del salto de temperatura, respectivamente. Después del salto de temperatura, [A] decrece con el tiempo según la suma de las constantes de velocidad directa e inversa. El cambio entre las concentraciones de equilibrio pre-salto y post-salto está dado por ξ_0.

SUPLEMENTO

36.12 Autoionización del agua: un ejemplo de salto *T*

En la autoionización del agua, el equilibrio de interés es el siguiente:

$$H_2O(aq) \underset{k_r}{\overset{k_f}{\rightleftarrows}} H^+(aq) + OH^-(aq) \quad (36.103)$$

La reacción es de primer orden en la dirección directa y de segundo orden en la dirección inversa. Las expresiones de las velocidades diferenciales que describen la evolución temporal de las concentraciones de H_2O y H^+ son como siguen:

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = -k_f[H_2O] + k_r[H^+][OH^-] \quad (36.104)$$

$$\frac{d[H^+]}{dt} = k_f[H_2O] - k_r[H^+][OH^-] \quad (36.105)$$

Tras un salto de temperatura a 298 K, el tiempo de relajación medido fue de 37 μs. Además, el pH de la disolución es 7. Dada esta información, las constantes de velocidad directa e inversa se pueden determinar como sigue. Primero, la constante de equilibrio tras el salto de temperatura es

$$\frac{k_f^+}{k_r^+} = \frac{[H^+]_{eq}[OH^-]_{eq}}{[H_2O]_{eq}} = K_c \quad (36.106)$$

La expresión de velocidad diferencial para la extensión del avance de la reacción tras la perturbación está dada por

$$\begin{aligned}\frac{d\xi}{dt} &= -k_f^+[H_2O] + k_r^+[H^+][OH^-] \quad (36.107)\\ &= -k_f^+(\xi + [H_2O]_{eq}) + k_r^+(\xi - [H^+]_{eq})(\xi - [OH^-]_{eq})\\ &= -k_f^+\left(\xi + \frac{k_r^+}{k_f^+}[H^+]_{eq}[OH^-]_{eq}\right) + k_r^+(\xi - [H^+]_{eq})(\xi - [OH^-]_{eq})\\ &= -k_f^+\xi - k_r^+\xi([H^+]_{eq} + [OH^-]_{eq}) + O(\xi^2)\end{aligned}$$

El término último de la Ecuación (36.107) representa términos de orden ξ^2. Si la extensión del avance de la reacción es pequeña, correspondiendo a una pequeña perturbación de la temperatura del sistema, entonces este término se puede despreciar resultando la siguiente expresión para el avance de reacción en función del tiempo:

$$\frac{d\xi}{dt} = -\xi(k_f^+ + k_r^+([H^+]_{eq} + [OH^-]_{eq})) \quad (36.108)$$

Procediendo como antes, el tiempo de relajación se define como

$$\frac{1}{\tau} = (k_f^+ + k_r^+([H^+]_{eq} + [OH^-]_{eq})) \quad (36.109)$$

La sustitución de la Ecuación (36.109) en la Ecuación (36.108) y la integración da lugar a una expresión para la evolución tras el salto de temperatura idéntica a la deducida anteriormente en la Ecuación (36.102). Los parámetros necesarios para determinar las constantes de velocidad de la autoionización directa e inversa son las expresiones para el tiempo de relajación [Ecuación (36.109)] y la constante de equilibrio. Recordemos que el tiempo de relajación experimental es de 37 μs (1 μs = 10^{26} s) de forma que

$$\frac{1}{3.7\times10^{-5}\,\text{s}} = (k_f^+ + k_r^+([H^+]_{eq} + [OH^-]_{eq})) \quad (36.110)$$

Además, el pH en el equilibrio es 7, de forma que $[H^+] = [OH^-] = 1 \times 10^{-7}$ M. Finalmente, la concentración de agua a 298 K es 55.4 M. Usando esta información, la ratio de las constantes de velocidad directa e inversa es

$$\frac{k_f^+}{k_r^+} = \frac{[H^+]_{eq}[OH^-]_{eq}}{[H_2O]_{eq}} = \frac{(1\times10^{-7}\,M)(1\times10^{-7}\,M)}{55.4\,M} = 1.81\times10^{-16}\,M \qquad (36.111)$$

La sustitución de la Ecuación (36.111) en la Ecuación (36.110) da lugar al siguiente valor para la constante de velocidad inversa:

$$\frac{1}{3.7\times10^{-5}\,s} = (k_f^+ + k_r^+([H^+]_{eq} + [OH^-]_{eq}))$$
$$= (1.81\times10^{-16}\,M(k_r^+) + k_r^+(2\times10^{-7}\,M))$$
$$\frac{1}{(3.7\times10^{-5}\,s)(2\times10^{-7}\,M)} \cong k_r^+$$
$$1.35\times10^{11}\,M^{-1}s^{-1} \cong k_r^+$$

Finalmente, la constante de velocidad directa es

$$k_f^+ = (k_r^+)1.83\times10^{-16}\,M = (1.35\times10^{11}\,M^{-1}s^{-1})(1.83\times10^{-16}\,M) = 2.47\times10^{-5}\,s^{-1}$$

Nótese la diferencia sustancial entre las constantes de velocidad directa o inversa, consistente con la modesta cantidad de las especies autoionizadas en agua. Además, las constantes de velocidad directa e inversa son dependientes de la temperatura, y la constante de autoionización también muestra dependencia de la temperatura.

36.13 Superficies de energía potencial

En la discusión de la ecuación de Arrhenius, la energética de la reacción se identificó como un factor importante para determinar la velocidad de una reacción. Esta conexión entre cinética de reacción y energética es central para el concepto de superficie de energía potencial. Para ilustrar este concepto, consideremos la siguiente reacción bimolecular:

$$AB + C \longrightarrow A + BC \qquad (36.112)$$

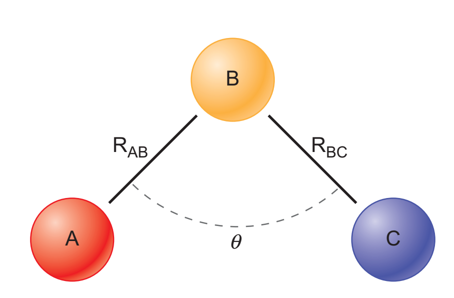


FIGURA 36.18
Definición de las coordenadas geométricas para la reacción $AB + C \rightarrow A + BC$

Las especies diatómicas AB y BC son estables, pero supondremos que la especie triatómica ABC y la diatómica AC no se forman durante el curso de la reacción. Esta reacción se puede interpretar como la interacción de tres átomos y la energía potencial de esta colección de átomos se puede definir con respecto a sus posiciones relativas en el espacio. La relación geométrica entre estas especies se define generalmente mediante dos distancias entre dos de los tres átomos (R_{AB} y R_{BC}), y el ángulo formado entre esas dos distancias, como se ilustra en la Figura 36.18.

La energía potencial del sistema se puede expresar en función de estas coordenadas. La variación de la energía potencial con un cambio de estas coordenadas se puede presentar entonces como un gráfico o superficie denominada **superficie de energía potencial.** Formalmente, para nuestra reacción ejemplo esta superficie sería de cuatro dimensiones (las tres coordenadas geométricas y la energía). La dimensionalidad del problema se puede reducir considerando la energética de la reacción para un valor fijo de una de las coordenadas geométricas. En la reacción ejemplo, los centros de A, B y C se pueden alinear durante la reacción de forma que $\theta =$ 180°. Con este requerimiento, la representación de la energía potencial se reduce a un problema tridimensional, y la gráfica de esta superficie de energía potencial para el caso en que $\theta =$ 180° se presenta en la Figura 36.19. La gráfica representa la variación de la energía con el desplazamiento según R_{AB} y R_{BC} con las flechas indicando la dirección de separación creciente.

Las Figuras 36.19a y b ilustran la superficie de energía potencial tridimensional y los dos mínimos de esta superficie corresponden a las moléculas diatómicas estables AB y BC. Una forma más conveniente de ver la superficie de energía potencial es usar una **representación de con-**

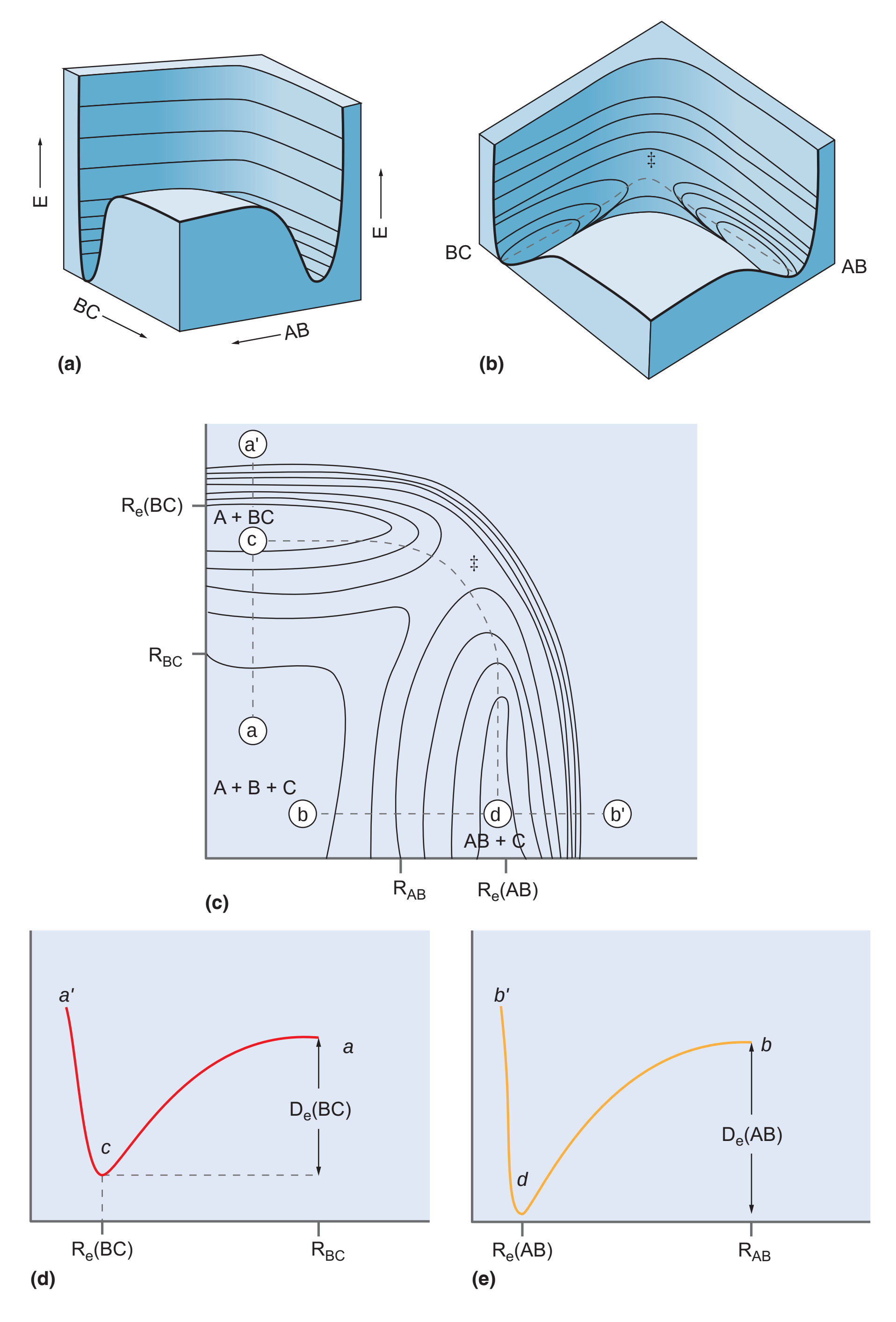


FIGURA 36.19
Ilustración de la superficie de energía potencial para la reacción AB + C en la geometría colineal ($\theta = 180°$ en la Figura 36.18). **(a, b)** Vistas tridimensionales de la superficie. **(c)** Representación de la superficie mediante contornos equipotenciales. La curva de trazos representa el camino de un evento reactivo, correspondiente a la coordenada de reacción. El estado de transición de esta coordenada se indica por el símbolo ‡. **(d, e)** Las secciones transversales de la superficie de energía potencial según las líneas a'–a y b'–b, respectivamente. Estas dos gráficas corresponden al potencial para interacciones de dos cuerpos de B con C, y A con B. [Adaptado de J. H. Noggle, *Physical Chemistry,* Harper Collins, New York, 1996.]

torno bidimensional, como se ilustra en la Figura 36.19c. Se puede pensar en esta representación como lo que se ve directamente por debajo de la superficie tridimensional presentada en la Figura 36.19b. Las líneas de la representación de contorno conectan las regiones de igual energía. La parte inferior izquierda de abajo de la superficie es una plataforma energética ancha que corresponde a la energía cuando los tres átomos están separados, o el estado disociado A + B + C. El recorrido correspondiente a la reacción de B + C para formar BC está indicado por la línea de trazos entre los puntos a y a'. La sección transversal de la superficie de energía potencial según esta línea se presenta en la Figura 36.19d, y este contorno es simplemente el diagrama de energía potencial de la molécula diatómica BC. La profundidad del potencial es igual a la energía de disociación de la molécula diatómica, D_e(BC), y el mínimo según R_{BC} corresponde a su longitud de enlace de equilibrio. La Figura 36.19e presenta el correspondiente diagrama para la molécula diatómica AB, como se indica en la línea de trazos entre los puntos b y b' de la Figura 36.19c.

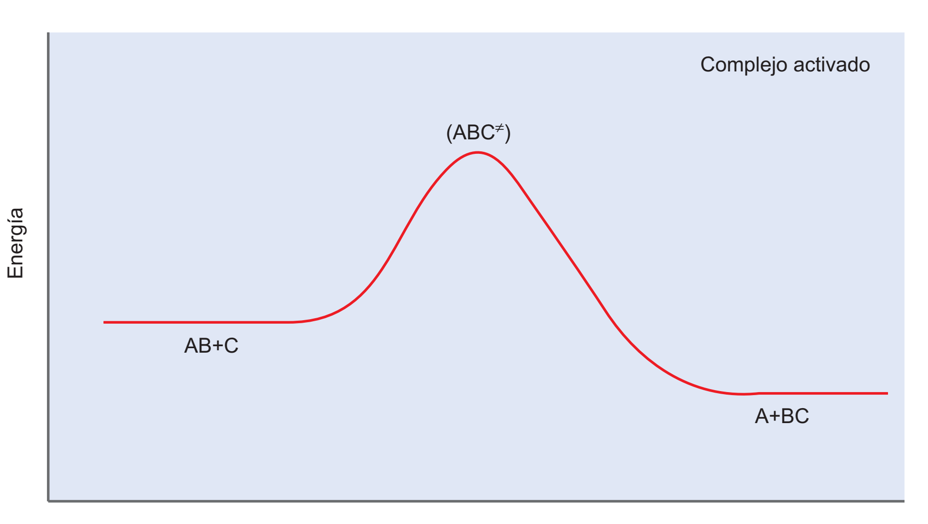


FIGURA 36.20
Coordenada de reacción implicando un complejo activado y un intermedio reactivo. La gráfica corresponde a la coordenada de reacción deducida de la línea de trazos entre los puntos *c* y *d* del contorno representado en la Figura 36.19c. El máximo de la energía, según esta coordenada, corresponde al estado de transición y las especies en este máximo se denominan complejo activado.

La línea de trazos entre los puntos *c* y *d* de la Figura 36.19c representa la energía del sistema conforme C se aproxima a AB y reacciona para formar BC y A bajo la restricción de que $\theta = 180°$. Este camino representa la reacción $AB + C \rightarrow A + BC$. El máximo de energía según este camino se denomina **estado de transición** y se indica mediante el símbolo de la doble daga, ‡. La variación de energía al pasar de reactantes a productos según este camino de reacción se puede representar para construir una coordenada de reacción, como se presenta en la Figura 36.20. Nótese que el estado de transición corresponde a un máximo según esta coordenada; por tanto, el complejo activado no es una especie estable (por ejemplo, un intermedio) según la coordenada de reacción.

La discusión de las superficies de energía potencial presentadas sugieren que la cinética y el rendimiento de los productos dependerá del contenido de energía de los reactantes y la orientación relativa de los mismos. Esta sensibilidad se puede explorar usando técnicas de haces moleculares cruzados. En este método, reactantes con energías bien definidas se eyectan en un haz molecular que intersecta otro haz de reactantes según geometrías bien definidas. Los productos formados en la reacción se pueden analizar en términos de sus energéticas, distribución espacial de los productos y geometría del haz. Esta información experimental se usa entonces para construir una superficie de energía potencial (tras una cantidad sustancial de análisis). Las técnicas de haces moleculares cruzados han proporcionado mucha información sobre la naturaleza de los caminos de reacción reactivos y al final de este capítulo se presentan referencias introductorias y detalladas de esta importante área de investigación.

36.14 Teoría del complejo activado

El concepto de equilibrio es central para la descripción teórica de las velocidades de reacción desarrolladas principalmente por Henry Eyring en 1930. Esta teoría, conocida como **teoría del complejo activado** o **teoría del estado de transición,** proporciona una descripción teórica de las velocidades de reacción. Para ilustrar las ideas conceptuales tras la teoría del complejo activado, consideremos la siguiente reacción bimolecular:

$$A + B \xrightarrow{k} P \tag{36.113}$$

La Figura 36.21 ilustra la coordenadas de reacción de este proceso, donde A y B reaccionan para formar un complejo activado que desaparece para formar producto. El **complejo activado** representa al sistema en el estado de transición. Este complejo no es estable y tiene una vida media del orden de uno a unos pocos periodos vibracionales ($\sim 10^{-14}$ s). Cuando esta teoría se propuso por primera vez, los experimentos fueron incapaces de seguir las dinámicas de reacción en escalas de tiempo tan cortas, de forma que no se dispuso de la evidencia del complejo activado correspondiente al estado de transición. Sin embargo, recientes desarro-

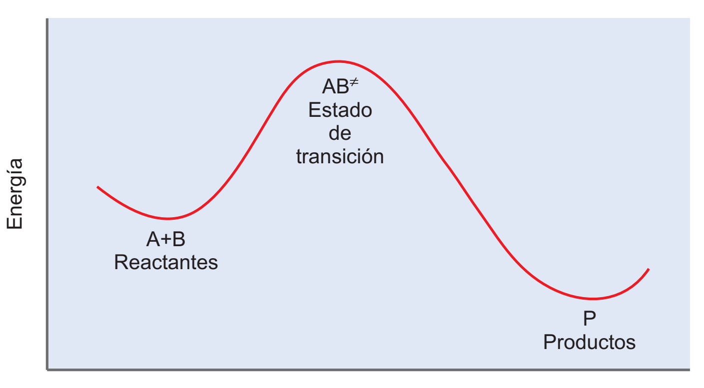


FIGURA 36.21
Ilustración de la teoría del estado de transición. Similarmente a las coordenadas de reacción descritas previamente, los reactantes (A y B) y los productos (P) están separados por una barrera de energía. El estado de transición es un complejo reactante activado limitado a existir en el máximo de energía libre según la coordenada de reacción.

llos en cinética experimental han permitido la investigación de estas especies transitorias y al final de este capítulo se dan unas cuantas referencias.

La teoría del complejo activado implica unas cuantas suposiciones que es importantes aclarar antes de proceder. La suposición más importante es que existe un equilibrio entre los reactantes y el complejo activado. También se supone que la coordenada de reacción que describe la descomposición del complejo activado se puede representar mediante un único grado de libertad del complejo activado. Por ejemplo, si la formación del producto implica la ruptura de un enlace, entonces el grado de libertad vibracional correspondiente a la tensión del enlace se toma como coordenada de reacción.

Con esta aproximación en mente, podemos usar los métodos cinéticos deducidos anteriormente en este capítulo y desarrollar una expresión para la velocidad de formación de los productos. Para el ejemplo de reacción bimolecular de la Ecuación (36.113), el mecanismo cinético correspondiente al modelo de complejo activado descrito anteriormente es

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} AB^{\ddagger} \tag{36.114}$$

$$AB^{\ddagger} \xrightarrow{k_2} P \tag{36.115}$$

La Ecuación (36.114) representa el equilibrio entre los reactantes y el complejo activado, y la Ecuación (36.115) representa la desaparición del complejo activado para formar el producto. Bajo la suposición de equilibrio entre los reactantes y el complejo activado, la expresión de velocidad diferencial para uno de los reactantes (A en este caso) se hace cero, consistentemente con el equilibrio y se obtiene la expresión de $[AB^{\ddagger}]$ como sigue:

$$\frac{d[A]}{dt} = 0 = -k_1[A][B] + k_{-1}[AB^{\ddagger}]$$

$$[AB^{\ddagger}] = \frac{k_1}{k_{-1}}[A][B] = \frac{K_c^{\ddagger}}{c^{\circ}}[A][B] \tag{36.116}$$

En la Ecuación (36.116), $K_c^{\ddagger}$ es la constante de equilibrio que implica a los reactantes y el complejo activado, y se puede expresar en términos de las funciones de partición molecular de estas especies que se describen en el Capítulo 33. Además, c° es la concentración del estado estándar (típicamente 1 M), que aparece en la siguiente definición de $K_c^{\ddagger}$:

$$K_c^{\ddagger} = \frac{[AB^{\ddagger}]/c^{\circ}}{([A]/c^{\circ})([B]/c^{\circ})} = \frac{[AB^{\ddagger}]c^{\circ}}{[A][B]}$$

La velocidad de la reacción es igual a la velocidad de formación de producto, que para la ecuación (36.115) es igual a

$$R = \frac{d[P]}{dt} = k_2[AB^{\ddagger}] \tag{36.117}$$

La sustitución en la Ecuación (36.117) de la expresión de $[AB^{\ddagger}]$ proporcionada por la Ecuación (36.116) da lugar a la siguiente expresión para la velocidad de reacción:

$$R = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2 K_c^{\ddagger}}{c^\circ}[A][B] \tag{36.118}$$

La posterior evaluación de la expresión de la velocidad de reacción requiere que se defina k_2. Esta constante de velocidad está asociada a la velocidad de decaimiento del complejo activado. Imaginemos que la formación de producto requiere la disociación de un enlace del complejo activado. El complejo activado no es estable; por tanto, el enlace que se disocia debe ser relativamente débil y el complejo se puede disociar con el movimiento inicial según la correspondiente coordenada de tensión del enlace. Por tanto, k_2 está relacionada con la frecuencia de vibración asociada a la tensión del enlace, ν. La constante de velocidad es igual a ν sólo si cada vez que se forma un complejo activado, se disocia resultando la formación del producto. Sin embargo, es posible que el complejo activado revierta hacia atrás a los reactantes. Si la reacción inversa puede darse, entonces solamente una fracción de los complejos activados que se formen continuarán según la coordenada de reacción y resultará la formación del producto. Para tener en cuenta esta posibilidad, se inlcuye un término referido como coeficiente de transmisión, κ, en la definición de k_2:

$$k_2 = \kappa\nu \tag{36.119}$$

Con esta definición de k_2, la velocidad de reacción es

$$R = \frac{\kappa\nu K_c^{\ddagger}}{c^\circ}[A][B] \tag{36.120}$$

como establecimos anteriormente, se puede expresar $K_c^{\ddagger}$ en términos de la función de partición de los reactantes y del complejo activado, usando las técnicas del Capítulo 33. Además, la función de partición del complejo activado se puede descomponer en un producto de funciones de partición correspondientes a la coordenada de reacción y a los grados de libertad energéticos restantes. Quitando la función de partición de la coordenada reactiva de la expresión de $K_c^{\ddagger}$ tenemos

$$K_c^{\ddagger} = q_{rc}\bar{K}_c^{\ddagger} = \frac{k_B T}{h\nu}\bar{K}_c^{\ddagger} \tag{36.121}$$

donde q_{rc} es la función de partición asociada a la coordenada de reacción, $\bar{K}_c^{\ddagger}$ es lo que resta de la constante de equilibrio original en ausencia de q_{rc} y k_B es la constante de Boltzmann. La igualdad final de la Ecuación (36.121) se formula reconociendo que la coordenada vibracional reactiva corresponde a un enlace débil para el que $h\nu << kT$ y es válida la aproximación a alta temperatura para q_{rc}. Sustituyendo la Ecuación (36.121) en la Ecuación (36.120) se obtiene a la siguiente expresión para k_2:

$$k_2 = \kappa\frac{k_B T}{hc^\circ}\bar{K}_c^{\ddagger} \tag{36.122}$$

La Ecuación (36.122) es el resultado central de la teoría del complejo activado, y proporciona una conexión entre la constante de velocidad de la formación del producto y los parámetros moleculares de las especies implicadas en la reacción. La evaluación de esta expresión de velocidad requiere que se determine $\bar{K}_c^{\ddagger}$, que está relacionada con las funciones de partición del complejo activado y los reactantes (Capítulo 33). Las funciones de partición de los reactantes se pueden determinar fácilmente usando las técnicas discutidas en los Capítulos 32 y 33; sin embargo, la función de partición del complejo activado requiere alguna reflexión.

La función de partición traslacional del complejo se puede determinar también usando las técnicas descritas anteriormente, pero la determinación de las funciones de partición rotacional y vibracional requiere algún conocimiento de la estructura del complejo activado. La determinación de la función de partición es, además, complicada por el requerimiento de que uno de los grados de libertad vibracional se diseñó como la coordenada reactiva; sin embargo, la identificación de esta coordenada puede estar lejos de ser trivial para un complejo activado con más de un enlace débil. Al mismo tiempo las

técnicas computacionales discutidas en el Capítulo 27 se pueden usar para profundizar en la estructura del complejo activado y ayudar a la determinación de la funciones de partición de estas especies. Con estas complicaciones admitidas, la Ecuación (36.122) representa un importante logro teórico sobre la cinética de las reacciones químicas.

Nótese que la presentación de la teoría del complejo activado que se proporciona aquí es una descripción muy rudimentaria de este campo. En el momento presente continúa el trabajo para avanzar y refinar esta teoría, y al final de este capítulo se proporcionan referencias para revisar los artículos que describen los avances significativos en este campo.

Finalizamos esta discusión conectando el resultado de la teoría del complejo activado con las anteriores descripciones termodinámicas de las reacciones químicas. Recordemos de la Termodinámica que la constante de equilibrio $K_c^\ddagger$ se relaciona con el correspondiente cambio de la energía de Gibbs usando la siguiente definición termodinámica:

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K_c^\ddagger \tag{36.123}$$

En esta definición, $\Delta G^\ddagger$ es la diferencia de la energía de Gibbs entre el estado de transición y los reactantes. Con esta definición de $K_c^\ddagger$, k_2 se convierte (con $\kappa = 1$ por conveniencia)

$$k_2 = \frac{k_B T}{hc^\circ} e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \tag{36.124}$$

Además, $\Delta G^\ddagger$ se puede relacionar con los cambios de entalpía y entropía, usando

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \tag{36.125}$$

Sustituyendo la Ecuación (36.125) en la Ecuación (36.124) da lugar a

$$k_2 = \frac{k_B T}{hc^\circ} e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \tag{36.126}$$

La Ecuación (36.126) se denomina **Ecuación de Eyring.** Nótese que la dependencia con la temperatura de la constante de velocidad de reacción predicha por la teoría del estado de transición es diferente de la supuesta por la expresión de Arrhenius de la Ecuación (36.82). En particular, el término preexponencial de la Ecuación de Eyring muestra una dependencia con la temperatura que se opone a la suposición de independencia con la temperatura del correspondiente término de la expresión de Arrhenius. Sin embargo, con la ecuación de Eyring y la expresión de Arrhenius proporcionan la dependencia con la temperatura de las constantes de velocidad; por tanto, se podría esperar que los parámetros de la ecuación de Eyring ($\Delta H^\ddagger$ y $\Delta S^\ddagger$) se puedan relacionar con los correspondientes parámetros de la expresión de Arrhenius (E_a y A). Para deducir esta relación, comenzamos con una modificación de la Ecuación (36.82) donde la energía de activación de Arrhenius se escribe como

$$E_a = RT^2 \left(\frac{d \ln k}{dT} \right) \tag{36.127}$$

Sustituyendo en k la expresión de k_2 dada en la Ecuación (36.122) obtenemos

$$E_a = RT^2 \left(\frac{d}{dT} \ln \left(\frac{kT}{hc^\circ} \bar{K}_c^\ddagger \right) \right) = RT + RT^2 \left(\frac{d \ln \bar{K}_c^\ddagger}{dT} \right)$$

De la Termodinámica (Capítulo 6), la derivada con respecto a la temperatura de $\ln(K_c)$ es igual a $\Delta U/RT^2$. Empleando esta definición en la ecuación previa, resulta la siguiente:

$$E_a = RT + \Delta U^\ddagger$$

También hacemos uso de la definición termodinámica de entalpía, $H = U + PV$, para escribir

$$\Delta U^\ddagger = \Delta H^\ddagger - \Delta(PV)^\ddagger \tag{36.128}$$

En la Ecuación (36.128), el término $\Delta(PV)^\ddagger$ está relacionado con la diferencia del producto PV entre el complejo activado y a los reactantes. Para una reacción en fase disolución, P es constante y el cambio de V es despreciable, de forma que $\Delta U^\ddagger \cong \Delta H^\ddagger$ y la energía de activación en términos de $\Delta H^\ddagger$ es

$$E_a = \Delta H^{\ddagger} + RT \quad \text{(disoluciones)} \tag{36.129}$$

La comparación de este resultado con la Ecuación (36.126) demuestra que el factor preexponencial de Arrhenius es en este caso

$$A = \frac{ek_B T}{hc^\circ} e^{\Delta S^{\ddagger}/R} \quad \text{(disoluciones, bimolecular)} \tag{36.130}$$

Para reacciones unimoleculares en fase disolución, $\Delta U^{\ddagger} \cong \Delta H^{\ddagger}$ y la energía de activación de una reacción en fase disolución es idéntica a la Ecuación (36.129). Todo lo que cambia con relación al caso bimolecular es el factor preexponencial de Arrhenius resultando que

$$A = \frac{ek_B T}{h} e^{\Delta S^{\ddagger}/R} \quad \text{(disoluciones, unimolecular)} \tag{36.131}$$

Para una reacción en fase gas, $\Delta(PV)^{\ddagger}$ de la Ecuación (36.128) es proporcional a la diferencia en el número de moles entre el estado de transición y los reactantes. Para una reacción unimolecular ($\Delta n^{\ddagger} = 0$), bimolecular ($\Delta n^{\ddagger} = -1$) y trimolecular ($\Delta n^{\ddagger} = -2$), E_a y A están dadas por

$$gas, uni \qquad E_a = \Delta H^{\ddagger} + RT \qquad A = \frac{ek_B T}{h} e^{\Delta S^{\ddagger}/R} \tag{36.132}$$

$$gas, bi \qquad E_a = \Delta H^{\ddagger} + 2RT \qquad A = \frac{e^2 k_B T}{hc^\circ} e^{\Delta S^{\ddagger}/R} \tag{36.133}$$

$$gas, tri \qquad E_a = \Delta H^{\ddagger} + 3RT \qquad A = \frac{e^3 k_B T}{h(c^\circ)^2} e^{\Delta S^{\ddagger}/R} \tag{36.134}$$

Nótese ahora que es de esperar que el término de energía de activación de Arrhenius y el factor preexponencial, no muestren dependencia de la temperatura. Si $\Delta H^{\ddagger} >> RT$, entonces la dependencia con la temperatura de E_a será modesta. Nótese que si la entalpía del estado de transición es menor que la de los reactantes, entonces la velocidad de reacción puede ser más rápida ¡al disminuir la temperatura! Pero la diferencia de entropía entre el estado de transición y los reactantes es también importante para determinar la velocidad. Si la diferencia de entropía es positiva y la energía de activación es próxima a cero, la velocidad de reacción está determinada por la entropía más que por los factores entálpicos.

PROBLEMA EJEMPLO 36.10

La reacción de descomposición térmica de los haluros de nitrosilo es importante en la química troposférica. Por ejemplo, consideremos la descomposición del NOCl:

$$2NOCl(g) \longrightarrow 2NO(g) + Cl_2(g)$$

Los parámetros de Arrhenius para esta reacción son $A = 1.00 \times 10^{13}$ M^{-1} s^{-1} y $E_a = 104$ kJ mol^{-1}. Calcule $\Delta H^{\ddagger}$ y $\Delta S^{\ddagger}$ para esta reacción con $T = 300$ K.

Solución

Esta es una reacción bimolecular, de forma que

$$\Delta H^{\ddagger} = E_a - 2RT = 104 \text{ kJ mol}^{-1} - 2(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(300 \text{ K})$$

$$= 104 \text{ kJ mol}^{-1} - (4.99 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}) \left(\frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} \right) = 99.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = R \ln \left(\frac{Ahc^\circ}{e^2 kT} \right)$$

$$= (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}) \ln \left(\frac{(1.00 \times 10^{13} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1})(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(1 \text{ M})}{e^2 (1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(300 \text{ K})} \right)$$

$$= -12.7 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Una de las utilidades de este cálculo es que el signo y la magnitud de $\Delta S^{\ddagger}$ dan información sobre la estructura del complejo activado del estado de transición

relativa a los reactantes. El valor negativo en este ejemplo ilustra que el complejo activado tiene una entropía más baja (o está más ordenado) que los reactantes. Esta observación es consistente con un mecanismo en el que los dos reactantes NOCl forman un complejo que, finalmente, decae para producir NO y Cl.

Para lecturas adicionales

Brooks, P. R., "Spectroscopy of Transition Region Species", *Chemical Reviews* 87 (1987), 167.

Callender, R. H., R. B. Dyer, R. Blimanshin, and W. H. Woodruff, "Fast Events in Protein Folding: The Time Evolution of a Primary Process," *Annual Review of Physical Chemistry* 49 (1998), 173.

Castellan, G. W., *Physical Chemistry.* Addison-Wesley, Reading, MA, 1983.

Eyring, H., S. H. Lin, and S. M. Lin, *Basic Chemical Kinetics.* Wiley, New York, 1980.

Frost, A. A., and R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism.* Wiley, New York, 1961.

Hammes, G. G., *Thermodynamics and Kinetics for the Biological Sciences.* Wiley, New York, 2000.

Laidler, K. J., *Chemical Kinetics.* Harper & Row, New York, 1987.

Martin, J.-L., and M. H. Vos, "Femtosecond Biology" *Annual Review of Biophysical and Biomolecular Structure* 21 (1992), 1999.

Pannetier, G., and P. Souchay, *Chemical Kinetics.* Elsevier, Amsterdam, 1967.

Schoenlein, R. W., L. A. Peteanu, R. A. Mathies, and C. V. Shank, "The First Step in Vision: Femtosecond Isomerization of Rhodopsin", *Science* 254 (1991), 412.

Steinfeld, J. I., J. S. Francisco, and W. L. Hase. *Chemical Kinetics and Dynamics.* Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ, 1999.

Truhlar, D. G., W. L. Hase, and J. T. Hynes, "Current Status in Transition State Theory", *Journal of Physical Chemistry* 87 (1983), 2642.

Vos, M. H., F. Rappaport, J.-C. Lambry, J. Breton, and J.-L. Martin, "Visualization of Coherent Nuclear Motion in a Membrane Protein by Femtosecond Spectroscopy", *Nature* 363 (1993), 320.

Zewail, H., "Laser Femtochemistry," *Science* 242 (1988), 1645.

Vocabulario

aproximación del estado estacionario
complejo activado
constante de velocidad
coordenada de reacción
ecuación de Eyring
energía de activación
estado de transición
etapa elemental de reacción
etapa determinante de la velocidad
expresión de Arrhenius
expresión de la ley de velocidad integrada
intermedio
factor de frecuencia
factor preexponencial de Arrhenius
Cinética Química
ley de velocidad
mecanismo de reacción
método de aislamiento
método de Euler
método de las velocidades iniciales
métodos de perturbación-relajación
métodos cinéticos
métodos físicos
molecularidad
orden de reacción
reacción de segundo orden (tipo I)
reacción de segundo orden (tipo II)
reacción paralela
reacción reversible
reacción secuencial
rendimiento
representación de contorno
superficie de energía potencial
reacción de primer orden
salto de temperatura
técnicas de flujo detenido
teoría del complejo activado
teoría del estado de transición
técnicas de fotólisis de flash
velocidad de conversión
velocidad inicial
vida media
velocidad de reacción

Cuestiones sobre conceptos

Q36.1 ¿Por qué la estequiometría de la reacción no es generalmente suficiente para determinar el orden de reacción?

Q36.2 ¿Qué es una etapa química elemental y cómo se usa en cinética?

Q36.3 ¿Cuál es la diferencia entre los métodos químicos y físicos para estudiar la Cinética Química?

Q36.4 ¿Cuál es el método de las velocidades iniciales y por qué se usa en los estudios cinéticos?

Q36.5 ¿Qué es la ley de velocidad y cómo se determina?

Q36.6 ¿Cuál es la diferencia entre una reacción de primer orden y una reacción de segundo orden?

Q36.7 ¿Qué es una vida media? ¿Depende la vida media de una reacción de primer orden de la concentración?

Q36.8 En una reacción secuencial ¿qué es un intermedio?

Q36.9 ¿Qué significa etapa determinante de la velocidad en una reacción secuencial?

Q36.10 ¿Cuál es la aproximación del estado estacionario, y cuándo se emplea esta aproximación?

Q36.11 En una reacción paralela en la que se pueden formar dos productos a partir del mismo reactante ¿qué determina la extensión en la que un producto se forma sobre el otro?

Q36.12 ¿Cuál es la definición cinética de equilibrio?

Q36.13 En un experimento de salto de temperatura, ¿por qué un cambio de temperatura provoca un cambio de equilibrio?

Q36.14 ¿Qué es el estado de transición? ¿Cómo se usa el concepto de estado de transición en la teoría del complejo activado?

Q36.15 ¿Cuál es la relación entre los parámetros de la ecuación de Arrhenius y la ecuación de Eyring?

Problemas

P36.1 Exprese la velocidad de reacción con respecto a cada especie en las siguientes reacciones:

a. $2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow N_2O_4(g)$

b. $H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(g)$

c. $ClO(g) + BrO(g) \longrightarrow ClO_2(g) + Br(g)$

P36.2 Considere la descomposición de primer orden del ciclobutano a 438°C a volumen constante:

$C_4H_8(g) \longrightarrow 2C_2H_4(g)$

a. Exprese la velocidad de reacción en términos del cambio de presión total en función del tiempo.

b. La constante de velocidad de la reacción es 2.48×10^{-4} s^{-1}. ¿Cuál es la vida media?

c. Después de la iniciación de la reacción, ¿cuánto tardará la presión inicial de C_4H_8 en caer al 90% de su valor inicial?

P36.3 Como se discute en el texto, la presión total del sistema se puede usar para controlar el progreso de una reacción química. Considere la reacción: $SO_2Cl_2(g) \longrightarrow SO_2(g) + Cl_2(g)$. La reacción se inicia y se obtienen los siguientes datos:

Tiempo (h)	0	3	6	9	12	15
P_{Total} (kPa)	11.07	14.79	17.26	18.90	19.99	20.71

a. ¿Es de primer o de segundo orden con respecto a SO_2Cl_2?

b. ¿Cuál es la constante de velocidad de esta reacción?

P36.4 Considere la reacción que implica al azul de bromofenol (BPB) y OH^-: $BPB(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow BPBOH^-(aq)$. La concentración de BPB se puede controlar por la absorción de esta especie usando la ley de Beer–Lambert. En esta ley, la absorción, A, y la concentración están relacionadas linealmente.

a. Exprese la velocidad de reacción en términos del cambio de absorbancia en función del tiempo.

b. Sea A_o la absorbancia debida a BPB al comienzo de la reacción. Suponiendo que la reacción es de primer orden con respecto a ambos reactantes, ¿cómo se espera que cambie la absorbancia de BPB con el tiempo?

c. Dada su respuesta al apartado (b), ¿qué gráfica podría construir para determinar la constante de velocidad de la reacción?

P36.5 Para las siguientes expresiones de la velocidad, establezca el orden de la reacción con respecto a cada especie, el orden total de la reacción y las unidades de la constante de velocidad, k:

a. $Velocidad = k[ClO][BrO]$

b. $Velocidad = k[NO]^2[O_2]$

c. $Velocidad = k\dfrac{[HI]^2[O_2]}{[H^+]^{1/2}}$

P36.6 ¿Cuál es el orden global de la reacción correspondiente a las siguientes constantes de velocidad?

a. $k = 1.63 \times 10^{-4}$ M^{-1} s^{-1}

b. $k = 1.63 \times 10^{-4}$ M^{-2} s^{-1}

c. $k = 1.63 \times 10^{-4}$ M$^{-1/2}$ s^{-1}

P36.7 Se investigó la velocidad de reacción en función de las presiones iniciales de reactante, para la reacción $2NO(g) + 2H_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(g)$ y se obtuvieron los siguientes resultados:

Experimento	P_o H_2 (kPa)	P_o N_2 (kPa)	Velocidad (kPa s^{-1})
1	53.3	40.0	0.137
2	53.3	20.3	0.033
3	38.5	53.3	0.213
4	19.6	53.3	0.105

¿Cuál es la expresión de la ley de velocidad de esta reacción?

P36.8 (Desafio) La descomposición térmica de primer orden del clorociclohexano es como sigue : $C_6H_{11}Cl(g) \longrightarrow C_6H_{10}(g) + HCl(g)$. Para un sistema a

volumen constante se midieron las siguientes presiones totales en función del tiempo:

Tiempo (s)	*P* (torr)	Tiempo (s)	*P* (torr)
3	237.2	24	332.1
6	255.3	27	341.1
9	271.3	30	349.3
12	285.8	33	356.9
15	299.0	36	363.7
18	311.2	39	369.9
21	322.2	42	375.5

a. Deduzca la relación siguiente para una reacción de primer orden: $P(t_2) - P(t_1) = (P(t_\infty) - P(t_0))e^{-kt_1}(1 - e^{-k(t_2 - t_1)})$. En esta relación, $P(t_1)$ y $P(t_2)$ son las presiones a dos tiempos específicos; $P(t_0)$ es la presión cuando se inicia la reacción, $P(t_\infty)$ es la presión cuando se completa la reacción, y k es la constante de velocidad de la reacción. Para deducir esta expresión:
   i. Dada la dependencia de primer orden de la reacción, escriba la expresión de la presión del clorociclohexano a un tiempo específico, t_1.
   ii. Escriba la expresión de la presión a otro tiempo, t_2, que es igual a $t_1 + \Delta$ donde delta es una cantidad fija en el tiempo.
   iii. Escriba las expresiones para $P(t_\infty) - P(t_1)$ y $P(t_\infty) - P(t_2)$.
   iv. Reste las dos expresiones del apartado (iii).

b. Usando el logaritmo natural de la relación del apartado (a) y los datos proporcionados en la tabla dada anteriormente en este problema, determine la constante de velocidad de la descomposición del clorociclohexano. (*Pista:* transforme los datos de la tabla definiendo $t_2 - t_1$ constante, por ejemplo, 9 s.)

P36.9 Se dan los siguientes datos para la descomposición del acetaldehído:

Concentración inicial (M)	9.72×10^{-3}	4.56×10^{-3}
Vida media (s)	328	572

Determine el orden de la reacción y la constante de velocidad para la reacción.

P36.10 Considere la reacción esquemática $A \xrightarrow{k} P$.

a. Si la reacción es de orden un medio en [A], ¿cuál es la expresión de la ley de velocidad integrada para esta reacción?

b. ¿Qué gráfica puede construir para determinar la constante de velocidad k para la reacción?

c. ¿Cuál sera la vida media para esta reacción? ¿Dependerá de la concentración inicial de reactante?

P36.11 Una cierta reacción es de primer orden, y 540 s después de iniciarse la reacción, queda el 32.5% del reactante.

a. ¿Cuál es la constante de velocidad de esta reacción?

b. ¿A qué tiempo tras la iniciación de la reacción quedará el 10% del reactante?

P36.12 La vida media del ^{238}U es 4.5×10^9 años. ¿Cuántas desintegraciones ocurren en 1 min en una muestra de 10 mg de este elemento?

P36.13 Está llevando a cabo un experimento usando fenilalanina marcada con ^3H (vida media = 4.5×10^3 días) en la que se han marcado los cinco hidrógenos aromáticos. Para llevar a cabo el experimento, la actividad inicial no puede ser menor del 10% de la actividad inicial cuando la muestra se recibió. ¿Cuánto puede esperar después de recibir la muestra antes de llevar a cabo el experimento?

P36.14 Una fuente conveniente de rayos gamma para investigación en Química de la radiación es ^{60}Co, que sufre el siguiente proceso de desaparición: ${}^{60}_{27}Co \xrightarrow{k} {}^{60}_{28}Ni + \beta^- + \gamma$. La vida media del ^{60}Co es 1.9×10^3 días.

a. ¿Cuál es la constante de velocidad para el decaimiento?

b. ¿Cuánto tardará una muestra de ^{60}Co para caer a la mitad de su concentración original?

P36.15 El crecimiento de una colonia de bacterias se puede modelar como un proceso de primer orden en el que la probabilidad de la división celular es lineal con respecto al tiempo, de forma que $dN/N = \zeta dt$, donde dN es el número de células que se dividen en el intervalo de tiempo dt y ζ es una constante.

a. Use la expresión precedente para demostrar que el número de células de la colonia está dado por $N = N_0 e^{\zeta t}$, donde N es el número de células de la colonia y N_0 es el número de células presentes a $t = 0$.

b. El tiempo de generación es la cantidad de tiempo que tarda para que el número de células se duplique. Usando la respuesta del apartado (a), deduzca una expresión para el tiempo de generación.

c. En la leche a 37°C, la bacteria lactobacillus acidophilus tiene un tiempo de generación de cerca de 75 min. Construya una gráfica de la concentración de acidophilus en función del tiempo para intervalos de 15, 30, 45, 60, 90, 120 y 150 min después de que se introduzca una colonia de tamaño N_0 en un recipiente de leche.

P36.16 Demuestre que la ratio entre la vida media y la vida tres cuartos, $t_{1/2}/t_{3/4}$, para una reacción que es de orden n ($n > 1$) en el reactante A se puede escribir en función sólo de n (esto es, no hay dependencia de la concentración con la ratio).

P36.17 Dado el siguiente esquema cinético y las constantes de velocidad asociadas, determine los perfiles de concentración de todas las especies usando el método de Euler. Suponga que la reacción se inicia con sólo el reactante A presente a la concentración inicial 1 M. Para llevar a cabo este cálculo, puede usar un programa de hoja de cálculo como Excel.

$$A \xrightarrow{k = 1.5\times10^{-3}\,s^{-1}} B$$
$$A \xrightarrow{k = 2.5\times10^{-3}\,s^{-1}} C \xrightarrow{k = 1.8\times10^{-3}\,s^{-1}} D$$

P36.18 Para la reacción secuencial $A \xrightarrow{k_A} B \xrightarrow{k_B} C$, las constantes de velocidad son $k_A = 5 \times 10^6\ s^{-1}$ y $k_B = 3 \times 10^6\ s^{-1}$. Determine el tiempo al que $[B]$ es máxima.

P36.19 Para la reacción secuencial $A \xrightarrow{k_A} B \xrightarrow{k_B} C$, $k_A = 1.00 \times 10^{-3}\ s^{-1}$. Usando un programa de hoja de cálculo, tal como Excel, represente la concentración de cada especie para los

casos en que $k_B = 10k_A$, $k_B = 1.5k_A$ y $k_B = 0.1k_A$. Suponga que solo está presente el reactante cuando se inicia la reacción.

P36.20 (Desafio) Para la reacción secuencial del Problema P36.19, represente la concentración de cada especie para el caso en que $k_B = k_A$. ¿Puede usar la expresión analítica de [B] en este caso?

P36.21 Para una reacción de segundo orden del tipo II, la reacción se completa en un 60% en 60 segundos cuando $[A]_0 = 0.1$ M y $[B]_0 = 0.5$ M.

a. ¿Cuál es la constante de velocidad de esta reacción?
b. ¿Cambiará el tiempo en el que la reacción se completa en el 60% si las concentraciones de reactantes iniciales decrecen en un factor de 2?

P36.22 La bacteriorodopsina es una proteína encontrada en *Halobacterium halobium* que convierte la energía luminosa en un gradiente de protones transmembrana que se usan para síntesis de ATP. Después de que la luz se absorbe por las proteínas, ocurre la siguiente secuencia inicial de la reacción:

$$\mathrm{Br} \xrightarrow{k_1 = 2.0\times 10^{12}\,\mathrm{s}^{-1}} \mathrm{J} \xrightarrow{k_2 = 3.3\times 10^{11}\,\mathrm{s}^{-1}} \mathrm{K}$$

a. ¿A qué tiempo se dará la máxima concentración del intermedio J?
b. Construya representaciones de la concentración de cada especie frente al tiempo.

P36.23 Las bananas a menudo son radiactivas debido a la presencia de cantidades sustanciales de potasio. El potasio 40 decae por dos caminos diferentes:

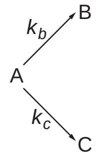
$$^{40}_{19}\mathrm{K} \rightarrow {}^{40}_{20}\mathrm{Ca} + \beta \quad (89.3\%)$$
$$^{40}_{19}\mathrm{K} \rightarrow {}^{40}_{18}\mathrm{Ar} + \beta^{+} \quad (10.7\%)$$

La vida media de la desintegración del potasio es 1.3×10^9 años. Determine las constantes de velocidad para los canales individuales.

P36.24 En la estratosfera, la constante de velocidad de la conversión de ozono a oxígeno por el cloro atómico es $\mathrm{Cl} + \mathrm{O_3} \rightarrow \mathrm{ClO} + \mathrm{O_2}$ $[(k = 1.7 \times 10^{10}\ \mathrm{M^{-1}\,s^{-1}})e^{-260\,K/T}]$.

a. ¿Cuál es la velocidad de esta reacción a 20 km donde $[\mathrm{Cl}] = 5 \times 10^{-17}$ M, $[\mathrm{O_3}] = 8 \times 10^{-9}$ M y $T = 220$ K?
b. Las concentraciones reales a 45 km son $[\mathrm{Cl}] = 3 \times 10^{-15}$ M y $[\mathrm{O_3}] = 8 \times 10^{-11}$ M. ¿Cuál es la velocidad de reacción a esta altitud donde $T = 270$ K?
c. (Opcional) Dadas las concentraciones del apartado (a), ¿qué concentraciones esperaría a 45 km suponiendo que la gravedad representa la fuerza operativa que define la energía potencial?

P36.25 Se lleva a cabo un experimento en la siguiente reacción en paralelo:



Dos cosas se han determinado: (1) el rendimiento de B a una temperatura dada es 0.3 y (2) las constantes de velocidad están bien descritas por la expresión de Arrhenius, siendo la activación de la formación de B y C, 27 y 34 kJ $\mathrm{mol^{-1}}$, respectivamente y con idénticos factores preexponenciales. Demuestre que estos dos enunciados son inconsistentes entre sí.

P36.26 Una “regla del pulgar” estándar para las reacciones activadas térmicamente es que la velocidad de reacción se dobla cada 10 K de aumento de la temperatura. ¿Es este enunciado realmente independiente de la energía de activación (suponiendo que esta sea positiva e independiente de la temperatura)?

P36.27 Calcule la ratio de las constantes de velocidad de dos reacciones térmicas con igual término preexponencial de Arrhenius, pero energías de activación que difieren en 1, 10 y 30 kJ/mol.

P36.28 La constante de velocidad de la reacción del hidrógeno con el iodo es $2.45 \times 10^{-4}\ \mathrm{M^{-1}\,s^{-1}}$ a 302°C y 0.950 $\mathrm{M^{-1}\,s^{-1}}$ a 508°C.

a. Calcule la energía de activación y el factor preexponencial de Arrhenius de esta reacción.
b. ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad a 400°C?

P36.29 Considere la descomposición térmica de $\mathrm{(CH_3)_3COOC(CH_3)_3}$ a 1 atm en acetona $\mathrm{(CH_3)_2CO}$ y etano $\mathrm{(C_2H_6)}$, que ocurre con una velocidad constante de 0.0019 $\mathrm{s^{-1}}$. Después de la iniciación de la reacción, a ¿qué tiempo es de esperar que la presión sea de 1.8 atm?

P36.30 A 552.3 K, la constante de velocidad para la descomposición térmica del $\mathrm{SO_2Cl_2}$ es $1.02 \times 10^{-6}\ \mathrm{s^{-1}}$. Si la energía de activación es 210 kJ $\mathrm{mol^{-1}}$, calcule el factor preexponencial de Arrhenius y determine la constante de velocidad a 600 K.

P36.31 La fusión de la doble hebra del ADN en dos simples hebras se puede iniciar usando los métodos de salto de temperatura. Deduzca la expresión para el tiempo de relajación del salto T para el siguiente equilibrio implicando la doble hebra (DS) y la simple hebra (SS) de ADN:

$$\mathrm{DS} \underset{k_r}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} 2\mathrm{SS}$$

P36.32 Considere la reacción

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} \mathrm{P}$$

Se lleva a cabo un experimento de salto de temperatura donde el tiempo de relajación constante que se mide es 310 μs, resultando un equilibrio en que $K_{eq} = 0.7$ con $[\mathrm{P}]_{eq} = 0.2$ M. ¿Cuánto valen k y k'? (¡Mire las unidades!)

P36.33 Se mide la descomposición unimolecular de urea en disolución acuosa a dos temperaturas diferentes y se observan los siguientes resultados:

Número de ensayo	Temperatura (°C)	k ($\mathrm{s^{-1}}$)
1	60.0	1.2×10^{-7}
2	71.5	4.40×10^{-7}

a. Determine los parámetros de Arrhenius para la reacción.

b. Usando esos parámetros, determine $\Delta H^{\ddagger}$ y $\Delta S^{\ddagger}$ como describe la ecuación de Eyring.

P36.34 Las descomposición en fase gas del bromuro de etilo es una reacción de primer orden, con una constante de velocidad que muestra la siguiente dependencia con la temperatura:

Número de ensayo	Temperatura (K)	k (s^{-1})
1	800	0.036
2	900	1.410

a. Determine los parámetros de Arrhenius para esta reacción.

b. Usando estos parámetros, determine $\Delta H^{\ddagger}$ y $\Delta S^{\ddagger}$ como describe la ecuación de Eyring.

P36.35 La abstracción de hidrógeno de hidrocarburos por cloro atómico es un mecanismo de pérdida de Cl en la atmósfera. Considere la reacción de Cl con etano:

$$C_2H_6(g) + Cl(g) \longrightarrow C_2H_5(g) + HCl$$

Esta reacción se estudió en el laboratorio y se obtuvieron los siguientes datos:

T (K)	$10^{-10}\,k$ ($M^{-2}s^{-1}$)
270	3.43
370	3.77
470	3.99
570	4.13
670	4.23

a. Determine los parámtros de Arrhenius para esta reacción.

b. En la tropopausa (el límite entre la troposfera y la estratosfera localizada aproximadamente a 11 km por encima de la superficie de la Tierra), la temperatura es aproximadamente 220 K. ¿Qué constante de velocidad espera a esta temperatura?

c. Usando los parámetros de Arrhenius obtenidos en el apartado (a), determine los parámetros de Eyring $\Delta H^{\ddagger}$ y $\Delta S^{\ddagger}$ para esta reacción.

P36.36 Considere la isomerización "unimolecular" del metilcianuro, una reacción que se discutirá en detalle en el Capítulo 37: $CH_3NC(g) \longrightarrow CH_3CN(g)$. Los parámetros de Arrhenius de esta reacción son $A = 2.5 \times 10^{16}\ s^{-1}$ y $E_a = 272$ kJ mol^{-1}. Determine los parámetros de $\Delta H^{\ddagger}$ y $\Delta S^{\ddagger}$ para esta reacción a $T = 300$ K.

P36.37 Las reacciones que implican al radical hidroxilo (OH) son extremadamente importantes en la química de la atmósfera. La reacción del radical hidroxilo con hidrógeno molecular es:

$$OH\bullet(g) + H_2(g) \longrightarrow H_2O(g) + H\bullet(g)$$

Determine los parámetros de Eyring $\Delta H^{\ddagger}$ y $\Delta S^{\ddagger}$ para esta reacción en que $A = 8 \times 10^{13}\ M^{-1}\ s^{-1}$ y $E_a = 42$ kJ mol^{-1}.

P36.38 El monóxido de cloro (ClO) muestra tres autoreacciones bimoleculares:

$$Rxn_1:\quad ClO\bullet(g) + ClO\bullet(g) \xrightarrow{k_1} Cl_2(g) + O_2(g)$$

$$Rxn_2:\quad ClO\bullet(g) + ClO\bullet(g) \xrightarrow{k_2} Cl\bullet(g) + ClOO\bullet(g)$$

$$Rxn_3:\quad ClO\bullet(g) + ClO\bullet(g) \xrightarrow{k_3} Cl\bullet(g) + OClO\bullet(g)$$

La siguiente tabla proporciona los parámetros de Arrhenius para esta reacción:

	A ($M^{-1}\ s^{-1}$)	E_a (kJ/mol)
Rxn_1	6.08×10^8	13.2
Rxn_2	1.79×10^{10}	20.4
Rxn_3	2.11×10^8	11.4

a. ¿Para qué reacción es mayor $\Delta H^{\ddagger}$ y cuánto en relación a la reacción siguiente más próxima?

b. ¿Para que reacción es menor $\Delta S^{\ddagger}$ y cuanto en relación a la reacción siguiente más próxima?

Simulaciones, animaciones y problemas basados en laWeb

W36.1 En este problema, se exploran los perfiles de concentración en función de la constante de velocidad para el siguiente esquema de reacción secuencial:

$$A \xrightarrow{k_a} B \xrightarrow{k_b} C$$

Los estudiantes varían las constante de velocidad k_a y k_b y exploran el siguiente comportamiento:

a. La variación de las concentraciones conforme se varían las constantes de velocidad.

b. La comparación de la concentración máxima de intermedio determinada por simulación y a través de computación.

c. Visualización de las condiciones en las que es válida la velocidad de la aproximación de la etapa límite.

W36.2 En esta simulación, se estudia el comportamiento cinético de la siguientes reacciones paralelas:

$$A \xrightarrow{k_b} B$$

$$A \xrightarrow{k_c} C$$

Se estudia la variación de las concentraciones en función de k_b y k_c. Además, se compara el rendimiento de los productos de reacción determinado a partir de los valores relativos de k_b y k_c con los resultados de la simulación.

CAPÍTULO 37

Mecanismos de reacciones complejas

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

En este capítulo, se aplican las técnicas cinéticas desarrolladas en el capítulo previo a reacciones complejas. Se exploran los mecanismos de reacción y su uso para predecir las expresiones de la ley de velocidad de reacción. Se presenta la aproximación de preequilibrio y se usa en la evaluación de reacciones catalíticas incluyendo la catálisis enzimática. Además, se describen los procesos catalíticos homogéneos y heterogéneos. Se discuten reacciones que implican radicales incluyendo la polimerización y las explosiones iniciadas por radicales. El capítulo concluye con una introducción a la fotoquímica. El punto en común de estos diferentes tópicos es que todos los mecanismos de reacción de estos fenómenos se pueden desarrollar usando las técnicas de la cinética química elemental. Aparentemente las reacciones complejas se pueden descomponer en una serie de etapas cinéticas bien definidas, proporcionando por tanto una explicación sustancial de la dinámica de las reacciones químicas subyacentes. ■

37.1 Mecanismos de reacción y leyes de velocidad

Los **mecanismos de reacción** se definen como la colección de los procesos cinéticos individuales o etapas elementales implicados en la transformación de reactantes a productos. La expresión de la ley de velocidad de una reacción química, incluyendo el orden de la reacción, depende enteramente del mecanismo de reacción. Para que un mecanismo de reacción sea válido, el orden de la reacción predicho por el mecanismo debe estar de acuerdo con el orden determinado experimentalmente. Consideremos la siguiente reacción:

$$2N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2 + O_2 \tag{37.1}$$

Un mecanismo posible de esta reacción es una única etapa correspondiente a una colisión bimolecular entre dos moléculas de N_2O_5. Un mecanismo de reacción que consta de una única etapa elemental se denomina **reacción simple**. La ley de velocidad predicha por este mecanismo es de segundo orden con respecto a N_2O_5. Sin embargo, la ley de velocidad determinada experimentalmente para esta reacción es de primer orden en N_2O_5, no de segundo orden. Por tanto, el mecanismo de una etapa única no puede ser correcto. Para explicar el orden de reacción observado, se propuso el mecanismo siguiente:

$$2\left\{N_2O_5 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} NO_2 + NO_3\right\} \tag{37.2}$$

$$NO_2 + NO_3 \xrightarrow{k_2} NO_2 + O_2 + NO \tag{37.3}$$

$$NO + NO_3 \xrightarrow{k_3} 2NO_2 \tag{37.4}$$

Este mecanismo es un ejemplo de una **reacción compleja**, definida como una reacción que tiene lugar en dos o más etapas elementales. En este mecanismo, la primera etapa, Ecua-

ción (37.2), representa un equilibrio entre N_2O_5 y NO_2 con NO_3. En la segunda etapa, Ecuación (37.3), la reacción bimolecular de NO_2 y NO_3 produce la disociación de NO_3 a los productos NO y O_2. En la etapa final de la reacción, la Ecuación (37.4), NO y NO_3 sufren una reacción bimolecular para producir $2NO_2$.

Además del reactante (N_2O_5) y los productos de la reacción global (NO_2 y O_2), aparecen otras dos especies en el mecanismo (NO y NO_3) que no están en la reacción global de la Ecuación (37.1). Estas especies se denominan **intermedios de reacción**. Los intermedios de la reacción que se forman en una etapa del mecanismo deben consumirse en una etapa posterior. Dado este requerimiento, la etapa 1 de la reacción debe ocurrir dos veces, en orden a equilibrar el NO_3 que aparece en las etapas 2 y 3. Por tanto, hemos multiplicado esta reacción por dos en la Ecuación (37.2) para resaltar que esa etapa debe ocurrir dos veces por cada ocurrencia de las etapas 2 y 3. El número de veces que ocurre una etapa dada en un mecanismo de reacción se denomina **número estequiométrico**. En el mecanismo en discusión, la etapa 1 tiene un número estequiométrico de dos, mientras que las otras dos etapas tienen números estequiométricos de uno. Con los números estequiométricos correctos, la suma de las etapas de reacción elementales producirá una reacción global que es estequiométricamente equivalente a la reacción de interés.

Para que un mecanismo de reacción se considere válido debe ser consistente con la ley de velocidad determinada experimentalmente. Usando el mecanismo descrito por las Ecuaciones (37.2) a (37.4), la velocidad de la reacción es

$$R = -\frac{1}{2}\frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{1}{2}(k_1[N_2O_5] - k_{-1}[NO_2][NO_3]) \tag{37.5}$$

Nótese que el número estequiométrico de la reacción no está incluido en la expresión diferencial de la velocidad. La Ecuación (37.5) corresponde a la desaparición de N_2O_5 por desaparición unimolecular y su producción mediante la reacción bimolecular de NO_2 con NO_3. Como discutimos anteriormente, NO y NO_3 son intermedios de la reacción. Escribir la expresión de velocidad de estas especies y aplicar la aproximación del estado estacionario a las concentraciones de ambos intermedios (Sección 36.7.3) da lugar a

$$\frac{d[NO]}{dt} = 0 = k_2[NO_2][NO_3] - k_3[NO][NO_3] \tag{37.6}$$

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = 0 = k_1[N_2O_5] - k_{-1}[NO_2][NO_3] - k_2[NO_2][NO_3] - k_3[NO][NO_3] \tag{37.7}$$

La Ecuación (37.6) se puede reescribir para producir la siguiente expresión para [NO]:

$$[NO] = \frac{k_2[NO_2]}{k_3} \tag{37.8}$$

Sustituyendo este resultado en la Ecuación (37.7) obtenemos

$$0 = k_1[N_2O_5] - k_{-1}[NO_2][NO_3] - k_2[NO_2][NO_3] - k_3\left(\frac{k_2[NO_2]}{k_3}\right)[NO_3]$$

$$0 = k_1[N_2O_5] - k_{-1}[NO_2][NO_3] - 2k_2[NO_2][NO_3]$$

$$\frac{k_1[N_2O_5]}{k_{-1} + 2k_2} = [NO_2][NO_3] \tag{37.9}$$

Sustituyendo la Ecuación (37.9) en la Ecuación (37.5) resulta la siguiente expresión de la ley de velocidad predicha para este mecanismo:

$$\begin{aligned} R &= \frac{1}{2}(k_1[N_2O_5] - k_{-1}[NO_2][NO_3]) \qquad (37.10) \\ &= \frac{1}{2}\left(k_1[N_2O_5] - k_{-1}\left(\frac{k_1[N_2O_5]}{k_{-1} + 2k_2}\right)\right) \\ &= \frac{k_1k_2}{k_{-1} + 2k_2}[N_2O_5] = k_{eff}[N_2O_5] \end{aligned}$$

En la Ecuación (37.10), las constantes de velocidad que multiplican a [N_2O_5] se han englobado en k_{ef}. La Ecuación (37.10) demuestra que el mecanismo es consistente con la dependencia de primer orden observada experimentalmente. Sin embargo, como se discutió en el Capítulo 36, la consistencia de un mecanismo de reacción con el orden experimental de la reacción no es una prueba de que el mecanismo sea absolutamente correcto. Es muy posible que se pueda construir un mecanismo alternativo que sea también consistente con el orden de dependencia experimental.

El ejemplo que acabamos de presentar ilustra cómo se usan los mecanismos de reacción para explicar el orden de dependencia de la velocidad de reacción. Un tema que vuelve a darse en este capítulo es la relación entre los mecanismos de reacción y las etapas de reacción elementales. Como veremos, los mecanismos de muchas reacciones complejas se pueden descomponer en una serie de etapas elementales y las técnicas desarrolladas en el capítulo previo se pueden emplear fácilmente en la evaluación de estos problemas cinéticos complejos.

37.2 Aproximación de preequilibrio

La aproximación del pre-equilibrio es un concepto central empleado en la evaluación de mecanismos de reacción. Esta aproximación se usa cuando se establece el equilibrio entre un subconjunto de especies antes de darse la formación de los productos. En esta sección, se define la aproximación de preequilibrio. Esta aproximación será extremadamente útil en secciones posteriores.

37.2.1 Solución general

Consideremos la siguiente reacción:

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \underset{k_r}{\overset{k_f}{\rightleftarrows}} \mathrm{I} \xrightarrow{k_p} \mathrm{P} \tag{37.11}$$

En la Ecuación (37.11), las constantes de velocidad directa e inversa liga a los reactantes A y B con una especie intermedia, I. A partir de I se forman los productos, P. Si las reacciones directa e inversa que implican a los reactantes e intermedios son más rápidas que la transformación del intermedio en los productos, entonces se puede interpretar la reacción de la Ecuación (37.11) como si ocurriera en dos etapas distintas:

1. Primero, el equilibrio entre los reactantes y el intermedio se mantiene durante el curso de la reacción.
2. El intermedio se transforma en los productos.

Esta descripción de eventos se denomina **aproximación de preequilibrio.** Esta aproximación es apropiada cuando la velocidad de la reacción inversa de I para formar reactantes es mucho mayor que la velocidad de formación de productos, esto es $k_r >> k_p$. La aplicación de la aproximación de preequilibrio en la descripción de los mecanismos de reacción conteniendo etapas de equilibrio se lleva a cabo como sigue: la expresión de la velocidad diferencial para el producto es

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = k_p[\mathrm{I}] \tag{37.12}$$

En la Ecuación (37.12), [I] se puede reescribir observando que esta especie está en equilibrio con los reactantes; por tanto,

$$\frac{[\mathrm{I}]}{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]} = \frac{k_f}{k_r} = K_c \tag{37.13}$$

$$[\mathrm{I}] = K_c[\mathrm{A}][\mathrm{B}] \tag{37.14}$$

En las ecuaciones precedentes, K_c es la constante de equilibrio expresada en términos de las concentraciones de reactantes y productos. Sustituyendo la definición de [I] proporcionada por la Ecuación (37.14) en la Ecuación (37.12) la expresión de la velocidad diferencial para el producto es

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = k_p[\mathrm{I}] = k_p K_c[\mathrm{A}][\mathrm{B}] = k_{ef}\,[\mathrm{A}][\mathrm{B}] \tag{37.15}$$

La Ecuación (37.15) muestra que en la aproximación de preequilibrio, la ley de velocidad predicha es de segundo orden global y de primer orden con respecto a ambos reactantes (A y B). Finalmente, la constante de velocidad para la formación de productos no es simplemente k_p, sino que es el producto de esta constante de velocidad por la constante de equilibrio que, a su vez, es igual a la razón de las constantes de velocidad directa e inversa.

37.2.2 Un ejemplo de preequilibrio

La reacción de NO y O_2 para formar el producto NO_2 proporciona un ejemplo en el que la aproximación de preequilibrio desvela el mecanismo de formación de NO_2. La reacción específica de interés es

$$2\mathrm{NO}(g) + \mathrm{O_2}(g) \longrightarrow 2\mathrm{NO_2}(g) \tag{37.16}$$

Un posible mecanismo de esta reacción es una única etapa elemental correspondiente a una reacción trimolecular de dos moléculas de NO y una de O_2. La ley de velocidad experimental de esta reacción es de segundo orden en NO y de primer orden en O_2, consistente con este mecanismo. Sin embargo, este mecanismo se evaluó adicionalmente midiendo la dependencia con la temperatura de la velocidad de reacción. Si es correcto, elevando la temperatura aumentará el número de colisiones, y la velocidad de reacción aumentará. Sin embargo, conforme crece la temperatura, se observa una *reducción* de la velocidad de reacción, concluyendo que el mecanismo de colisión trimolecular es incorrecto. En contraste, estas observaciones experimentales se explicaron usando el siguiente mecanismo:

$$2\mathrm{NO} \underset{k_r}{\overset{k_f}{\rightleftarrows}} \mathrm{N_2O_2} \tag{37.17}$$

$$\mathrm{N_2O_2} + \mathrm{O_2} \xrightarrow{k_p} 2\mathrm{NO_2} \tag{37.18}$$

En la primera etapa de este mecanismo, Ecuación (37.17), se establece rápidamente un equilibrio entre NO y el dímero, N_2O_2, siendo este proceso mucho más rápido que la formación de productos. En la segunda etapa, Ecuación (37.18), responde a una reacción bimolecular entre un dímero y O_2 resultando la formación del producto NO_2. El número estequiométrico de cada etapa es uno. Para evaluar este mecanismo, se aplica la aproximación de preequilibrio a la etapa 1 del mecanismo, y la concentración de N_2O_2 se expresa como

$$[\mathrm{N_2O_2}] = \frac{k_f}{k_r}[\mathrm{NO}]^2 = K_c[\mathrm{NO}]^2 \tag{37.19}$$

Usando la segunda etapa de este mecanismo, la velocidad de reacción se escribe como

$$R = \frac{1}{2}\frac{d[\mathrm{NO_2}]}{dt} = k_p[\mathrm{N_2O_2}][\mathrm{O_2}] \tag{37.20}$$

Sustituyendo de la Ecuación (37.19) en la expresión de velocidad diferencial de $[NO_2]$ resulta

$$\begin{aligned} R = k_p[\mathrm{N_2O_2}][\mathrm{O_2}] &= k_p K_c[\mathrm{NO}]^2[\mathrm{O_2}] \\ &= k_{ef}\,[\mathrm{NO}]^2[\mathrm{O_2}] \end{aligned} \tag{37.21}$$

La ley de velocidad predicha por este mecanismo es de segundo orden en NO y primer orden en O_2, consistente con el experimento. Además, la aproximación de preequilibrio

proporciona una explicación para la dependencia con la temperatura de la velocidad de formación de productos. Específicamente, la formación de N_2O_2 es un proceso exotérmico de forma que un aumento de temperatura desplaza el equilibrio entre NO y N_2O_2 hacia NO. De esta forma, hay menos N_2O_2 para reaccionar con O_2 y esto se refleja en una reducción de la velocidad de formación de NO_2 al aumentar la temperatura.

37.3 Mecanismo de Lindemann

El **mecanismo de Lindemann** para las **reacciones unimoleculares** proporciona un ejemplo elegante de la relación entre cinética y mecanismos de reacción. Este mecanismo fue desarrollado para describir la dependencia la concentración observada en las reacción de disociación unimolecular de la forma:

$$A \rightarrow \textit{fragmentos} \tag{37.22}$$

En esta reacción, una molécula de reactante sufre descomposición cuando el contenido energético de un modo o modos vibracionales es suficiente para que tenga lugar la transformación. La cuestión es ¿cuánto reactante adquiere suficiente energía para sufrir la descomposición? Una posibilidad es que el reactante adquiera suficiente energía para reaccionar a través de una colisión bimolecular. Experimentalmente, sin embargo, la velocidad de descomposición muestra un comportamiento de primer orden sólo a elevadas concentraciones de reactante y no de segundo orden como es de esperar en un mecanismo bimolecular de etapa única. Lindemann propuso otro mecanismo para explicar el orden de la reacción con respecto a la concentración de reactante.

El mecanismo de Lindemann implica dos etapas. Primera, los reactantes adquieren suficiente energía para sufrir reacción a través de una colisión bimolecular:

$$A + A \xrightarrow{k_1} A^* + A \tag{37.23}$$

En esta reacción, A* es el reactante "activado" que ha recibido suficiente energía para sufrir la descomposición. La pareja de colisión de la molécula reactante activada sale de la colisión con insuficiente energía para descomponerse. En la segunda etapa del mecanismo de Lindemann, el **reactante activado** sufre una de las dos siguientes reacciones: una colisión que produce la desactivación o una descomposición que acaba en la formación de productos:

$$A^* + A \xrightarrow{k_{-1}} A + A \tag{37.24}$$

$$A^* \xrightarrow{k_2} P \tag{37.25}$$

La separación de la reacción en dos etapas es la clave de la contribución conceptual del mecanismo de Lindemann. Específicamente, el mecanismo implica que existe una separación en la escala de tiempo entre la activación y la desactivación/formación de productos. La inspección del mecanismo descrito por las Ecuaciones (37.24) y (37.25) muestra que el único proceso resultante en la formación de productos es la etapa de descomposición final de la Ecuación (37.25); por tanto, la velocidad de formación de producto se escribe como

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[A^*] \tag{37.26}$$

La evaluación de la Ecuación (37.26) requiere una expresión para [A*] en términos de la concentración de reactante, [A]. Como A* es una especie intermedia, la relación entre [A*] y [A] se obtiene escribiendo la expresión de la velocidad diferencial de [A*] y aplicando la aproximación del estado estacionario:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_{-1}[A][A^*] - k_2[A^*] = 0$$

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{(k_{-1}[A] + k_2)} \tag{37.27}$$

Sustituyendo la Ecuación (37.27) en la Ecuación (37.26) resulta la expresión de la velocidad diferencial de [P]:

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\mathrm{A}]^2}{k_{-1}[\mathrm{A}] + k_2} \tag{37.28}$$

La Ecuación (37.28) es el resultado central del mecanismo de Lindemann. Establece que el orden observado con [A] depende de la magnitud relativa de $k_{-1}[\mathrm{A}]$ frente a k_2. A elevadas concentraciones de reactante, $k_{-1}[\mathrm{A}] > k_2$ y la Ecuación (37.28) se reduce a

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[\mathrm{A}] \tag{37.29}$$

La Ecuación (37.29) muestra que a altas concentraciones o presiones de reactante (recordemos que $P_A / RT = n_A / V = [\mathrm{A}]$) la velocidad de formación de producto será de primer orden en [A], consistentemente con el experimento. Mecanísticamente, a altas presiones las moléculas activadas se producen más rápidamente que se descomponen, de forma que la velocidad de descomposición es la etapa limitante de la velocidad en la formación de los productos. A bajas concentraciones de reactante $k_2 > k_{-1}[\mathrm{A}]$ y la Ecuación (37.28) se convierte en

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = k_1[\mathrm{A}]^2 \tag{37.30}$$

La Ecuación (37.30) demuestra que a bajas presiones la formación del complejo activado llega a ser la etapa limitante de la velocidad en la reacción y la velocidad de formación del producto es de segundo orden en [A].

El mecanismo de Lindemann se puede generalizar para describir una variedad de reacciones unimoleculares a través del siguiente esquema genérico:

$$\mathrm{A} + \mathrm{M} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{A}^* + \mathrm{M} \tag{37.31}$$

$$\mathrm{A}^* \xrightarrow{k_2} \mathrm{P} \tag{37.32}$$

En este mecanismo, M es una pareja de colisión que puede ser el reactante mismo (A) o alguna otra especie, tal como un gas tampón no reactivo añadido a la reacción. Si la concentración de todas las especies permanece aproximadamente constante durante la reacción (por ejemplo, los productos de la reacción de descomposición pueden servir como especies M para la reacción del reactante activado), entonces la velocidad de formación del producto se puede escribir como sigue:

$$R = \frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\mathrm{A}][\mathrm{M}]}{k_{-1}[\mathrm{M}] + k_2} = k_{uni}[\mathrm{A}] \tag{37.33}$$

En la Ecuación (37.33), k_{uni} es la constante de velocidad aparente de la reacción definida como

$$k_{uni} = \frac{k_1 k_2 [\mathrm{M}]}{k_{-1}[\mathrm{M}] + k_2} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + \dfrac{k_2}{[\mathrm{M}]}} \tag{37.34}$$

En el límite de altas concentraciones de M, $k_{-1}[\mathrm{M}] >> k_2$ y $k_{uni} = k_1 k_2 / k_{-1}$ resultando una constante de velocidad aparente que es independiente de [M].Conforme [M] decrece, k_{uni} decrecerá hasta que $k_2 > k_{-1}[\mathrm{M}]$, de modo que $k_{uni} = k_1[\mathrm{M}]$ y la velocidad aparente muestra una dependencia de primer orden en M. La Figura 37.1 presenta la constante de velocidad observada para la isomerización del isocianuro de metilo frente a la presión medida a 230.4°C por Schneider y Rabinovitch. La figura muestra la relación lineal predicha entre k_{uni} y la presión a bajas presiones, que es consistente con el correspondiente comportamiento límite de la Ecuación (37.34). Además, a altas presiones k_{uni} alcanza un valor constante, lo que también es consistente con el comportamiento límite de la Ecuación (37.34).

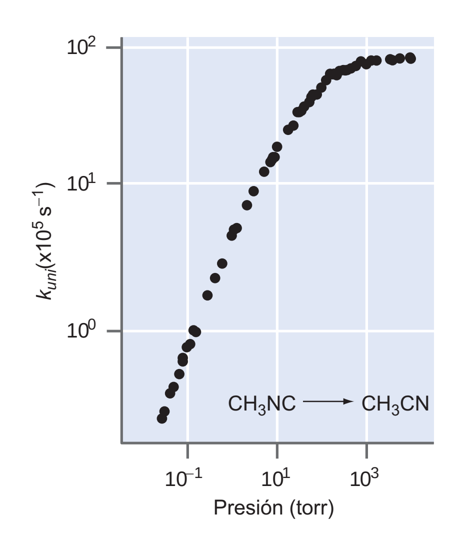


FIGURA 37.1
Dependencia de la presión de la constante de velocidad observada para la isomerización unimolecular del isocianuro de metilo. [Datos de Schneider y Rabinovitch, *J. American Chemical Society* 84 (1962), 4225.]



37.1 El mecanismo de Lindemann

El mecanismo de Lindemann proporciona una predicción detallada de cómo varía la constante de velocidad de una reacción unimolecular con la presión o la concentración. Invirtiendo la Ecuación (37.34), la relación entre k_{uni} y la concentración de reactante se convierte en

$$\frac{1}{k_{uni}} = \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} + \left(\frac{1}{k_1}\right)\frac{1}{[\mathrm{M}]} \tag{37.35}$$

La Ecuación (37.35) predice que una gráfica de k_{uni}^{-1} frente a $[\mathrm{M}]^{-1}$ dará lugar a una línea recta con pendiente $1/k_1$ y ordenada en el origen de k_{-1}/k_1k_2. En la Figura 37.2 se representan los datos tomados de la Figura 37.1. La figura muestra que la relación lineal esperada entre k_{uni}^{-1} y $[\mathrm{M}]^{-1}$ que se observa para esta reacción, es consistente con el mecanismo de Lindemann. La línea continua de la figura es el mejor ajuste de los datos a una línea recta. La pendiente de esta línea proporciona un valor para k_1 de $4.16 \times 10^6\ \mathrm{M}^{-1}\ \mathrm{s}^{-1}$, y una ordenada en el origen que en combinación con el valor de k_1 determina que $k_{-1}/k_2 = 1.76 \times 10^5\ \mathrm{M}^{-1}$.

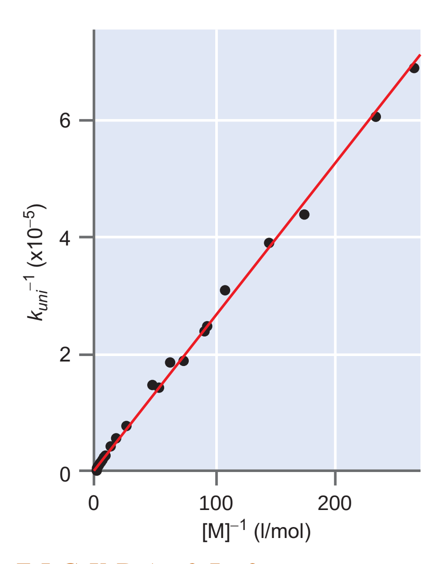


FIGURA 37.2
Gráfica de k_{uni}^{-1} frente a $[\mathrm{M}]^{-1}$ para la isomerización unimolecular del isocianuro de metilo a 230°C. La línea sólida es el mejor ajuste de la datos.

37.4 Catálisis

Un **catalizador** es una sustancia que participa en las reacciones químicas aumentando la velocidad de la reacción, aunque el catalizador queda intacto después de completarse la reacción. La función general de un catalizador es proporcionar un mecanismo alternativa por el que los reactantes se convierten en productos. La presencia de un nuevo mecanismo de reacción implicando al catalizador requiere una segunda coordenada de reacción que conecte reactantes y productos. La energía de activación según esta segunda coordenada de reacción será más baja que con la coordenada de reacción de la reacción sin catalizar; por tanto, la velocidad de la reacción global crecerá. Por ejemplo, consideremos la Figura 37.3 en la que se describe una reacción que implica la conversión de un reactante A en el producto B con y sin catalizador. En ausencia de catalizador, la velocidad de formación de producto ocurre con una velocidad $= r_0$. En presencia del catalizador, se crea un segundo camino, y la velocidad de reacción ahora es la suma de la velocidad original más la velocidad de la reacción catalizada, $r_0 + r_c$.

Una analogía para la reacción catalizada la encontramos en los circuitos eléctricos descritos en la Figura 37.3. En el circuito eléctrico "catalizado", se añade un segundo camino de reacción paralelo para el flujo de corriente, que permite un aumento de la corriente total cuando se compara con el circutio "sin catalizar". En analogía, la adición del segundo camino de reacción paralelo es equivalente al mecanismo de reacción alternativo que implica al catalizador.

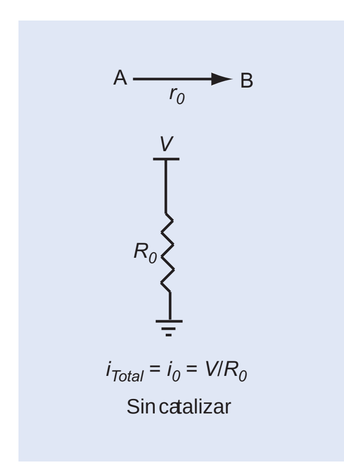
Para ser efectivo, un catalizador debe combinarse con uno o más reactantes o con una especie intermedia implicada en la reacción. Después de que la reacción tenga lugar, se libera el catalizador y se puede combinar con otro reactante o intermedio en una reacción subsecuente. El catalizador no se consume durante la reacción, de forma que una pequeña cantidad de catalizador puede participar en numerosas reacciones. El mecanismo más simple que describe un proceso catalítico es como sigue:

$$\mathrm{S} + \mathrm{C} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{SC} \tag{37.36}$$

$$\mathrm{SC} \xrightarrow{k_2} \mathrm{P} + \mathrm{C} \tag{37.37}$$

donde S representa al reactante o substrato, C es el catalizador y P es el producto. El **complejo substrato-catalizador** se representa por SC y es una especie intermedia del mecanismo. La expresión de la velocidad diferencial para la formación de producto es

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[SC] \tag{37.38}$$



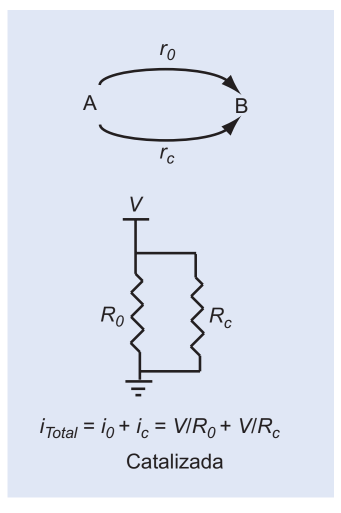


FIGURA 37.3
Ilustración de la catálisis. En la reacción sin catalizar, la velocidad de reacción viene dada por r_0. En el caso catalizado, se crea un nuevo camino de reacción por la presencia del catalizador con la velocidad correspondiente r_c. La velocidad de reacción total para el caso catalizado es $r_0 + r_c$. Se presentan también los circuitos eléctricos análogos a efectos comparativos.

Como SC es un intermedio, escribimos la expresión de la velocidad diferencial para esta especie y aplicamos la aproximación del estado estacionario:

$$\frac{d[\mathrm{SC}]}{dt} = k_1[\mathrm{S}][\mathrm{C}] - k_{-1}[\mathrm{SC}] - k_2[\mathrm{SC}] = 0 \qquad (37.39)$$

$$[\mathrm{SC}] = \frac{k_1[\mathrm{S}][\mathrm{C}]}{k_{-1}+k_2} = \frac{[\mathrm{S}][\mathrm{C}]}{K_m}$$

En la Ecuación (37.39), K_m se denomina **constante de composición** y se define como:

$$K_m = \frac{k_{-1}+k_2}{k_1} \qquad (37.40)$$

Sustituyendo la expresión de [SC] en la Ecuación (37.20), la velocidad de formación de producto se convierte en

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = \frac{k_2[\mathrm{S}][\mathrm{C}]}{K_m} \qquad (37.41)$$

La Ecuación (37.41) ilustra que la velocidad de formación de producto se espera que se incremente linealmente con las concentraciones de, substrato y catalizador. Esta ecuación es difícil de evaluar en el curso de la reacción porque las concentraciones de substrato y catalizador dadas en la Ecuación (37.41) corresponden a las especies que no están en el complejo SC y estas concentraciones pueden ser muy difíciles de medir. Una medida más conveniente es determinar cuánto substrato y catalizador están presentes al comienzo de la reacción. La conservación de la masa impone la siguiente relación entre estas concentraciones iniciales y las concentraciones de todas las especies presentes después de que la reacción se inicia:

$$[\mathrm{S}]_0 = [\mathrm{S}] + [\mathrm{SC}] + [\mathrm{P}] \qquad (37.42)$$

$$[\mathrm{C}]_0 = [\mathrm{C}] + [\mathrm{SC}] \qquad (37.43)$$

El reagrupamiento de las Ecuaciones (37.42) y (37.43) da lugar a las expresiones siguientes para [S] y [C]:

$$[\mathrm{S}] = [\mathrm{S}]_0 - [\mathrm{SC}] - [\mathrm{P}] \qquad (37.44)$$

$$[\mathrm{C}] = [\mathrm{C}]_0 - [\mathrm{SC}] \qquad (37.45)$$

Sustituyendo estas expresiones en la Ecuación (37.39) se obtiene

$$K_m[\mathrm{SC}] = [\mathrm{S}][\mathrm{C}] = ([\mathrm{S}]_0 - [\mathrm{SC}] - [\mathrm{P}])([\mathrm{C}]_0 - [\mathrm{SC}]) \qquad (37.46)$$

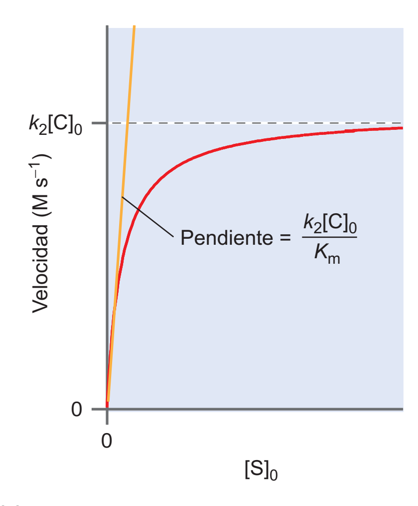
$$0 = \left[[\mathrm{C}]_0([\mathrm{S}]_0 - [\mathrm{P}])\right] - [\mathrm{SC}]([\mathrm{S}]_0 + [\mathrm{C}]_0 - [\mathrm{P}] + K_m) + [\mathrm{SC}]^2$$

La Ecuación (37.46) se puede resolver como una ecuación cuadrática para determinar [SC]. Sin embargo, en este punto se emplean generalmente dos suposiciones simplificadoras. Primeramente, a través del control de las concentraciones de substrato inicial y de catalizador, se pueden emplear las condiciones tales que [SC] sea pequeña. Por tanto, se puede despreciar el término $[\mathrm{SC}]^2$ de la Ecuación (37.46). Segundo, nos limitamos a los primeros estadios de la reacción cuando se ha formado poco producto; por tanto, los términos que implican a [P] se pueden despreciar también. Con estas dos aproximaciones, la Ecuación (37.46) se evalúa fácilmente, proporcionando la siguiente expresión de [SC]:

$$[\mathrm{SC}] = \frac{[\mathrm{S}]_0[\mathrm{C}]_0}{[\mathrm{S}]_0 + [\mathrm{C}]_0 + K_m} \qquad (37.47)$$

Sustituyendo la Ecuación (37.47) en la Ecuación (37.38), la velocidad de la reacción es

$$R_0 = \frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = \frac{k_2[\mathrm{S}]_0[\mathrm{C}]_0}{[\mathrm{S}]_0 + [\mathrm{C}]_0 + K_m} \qquad (37.48)$$



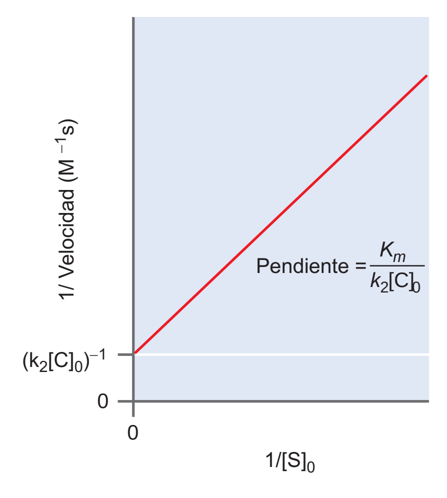


FIGURA 37.4
Ilustración de la variación de la velocidad de reacción con la concentración de substrato en las condiciones del Caso I, como se describe en el texto. **(a)** Gráfica de la velocidad de reacción inicial con respecto a la concentración de substrato [Ecuación (37.49)]. A concentraciones bajas de substrato, la velocidad de reacción crece linealmente con la concentración de substrato. A concentraciones elevadas de substrato, se alcanza una velocidad de reacción máxima $k_2[C]_0$. **(b)** Gráfica recíproca donde se representa la inversa de la velocidad de reacción con respecto a la inversa de la concentración de substrato [Ecuación (37.50)]. La ordenada en el origen de esta línea es igual a la inversa de la velocidad de reacción máxima o $(k_2[C]_0)^{-1}$. La pendiente de la línea es igual a $K_m(k_2[C]_0)^{-1}$; por tanto, con la pendiente y la ordenada en el origen se puede determinar, K_m.

En la Ecuación (37.48), el subíndice de la velocidad indica que esta expresión se aplica en los primeros momentos y se trate, por tanto, de la velocidad de reacción incial. Consideramos a continuación dos casos límite de la Ecuación (37.48).

37.4.1 Caso 1: $[C]_0 << [S]_0$

En el caso $[C]_0 << [S]_0$, el caso más común en catálisis, hay presente mucho más substrato en comparación al catalizador. En este límite $[C]_0$ se puede despreciar en el denominador de la Ecuación (37.48) y la velocidad es

$$R_0 = \frac{k_2[S]_0[C]_0}{[S]_0 + K_m} \tag{37.49}$$

Para las concentraciones de substrato donde $[S]_0 < K_m$, la velocidad de reacción aumentará linealmente con la concentración de substrato, con una pendiente igual a $k_2[C]_0/K_m$. Pese a que los parámetros tales como k_2 y K_m se pueden obtener comparando las velocidades de reacción experimentales con la Ecuación (37.49), generalmente se realizan otras aproximaciones. Específicamente, la inversión de la Ecuación (37.49) proporciona la siguiente relación entre la velocidad de reacción y la concentración inicial de substrato:

$$\frac{1}{R_0} = \left(\frac{K_m}{k_2[C]_0}\right)\frac{1}{[S]_0} + \frac{1}{k_2[C]_0} \tag{37.50}$$

La Ecuación (37.50) demuestra que una gráfica de la inversa de la velocidad de reacción inicial frente a $[S]_0^{-1}$, denominada **representación recíproca**, dará lugar a una línea recta. La ordenada en el origen y la pendiente de esta línea proporcionan una medida de K_m y k_2, suponiendo que se conoce $[C]_0$.

A concentraciones de substrato elevadas donde $[S]_0 >> K_m$, el denominador de la Ecuación (37.49) se puede aproximar por $[S]_0$, resultando la siguiente expresión para la velocidad de reacción:

$$R_0 = k_2[C]_0 = R_{máx} \tag{37.51}$$

En otras palabras, la velocidad de reacción alcanzará el valor límite en el que la velocidad llega a ser de orden cero en la concentración de substrato. En este límite, la velocidad de reacción sólo puede acelerarse aumentando la cantidad de catalizador. La Figura 37.4 se proporciona una ilustración de la variación de la velocidad de reacción con la concentración de substrato inicial predicha por las Ecuaciones (37.49) y (37.50).

37.4.2 Caso 2: $[C]_0 >> [S]_0$

En el límite $[C]_0 >> [S]_0$, la Ecuación (37.48) se convierte en

$$R_0 = \frac{k_2[S]_0[C]_0}{[C]_0 + K_m} \tag{37.52}$$

A esta concentración límite, la velocidad de reacción es de primer orden en $[S]_0$, pero puede ser de orden cero o uno en $[C]_0$ dependiendo del vaor relativo de $[C]_0$ frente a K_m. En los estudios de catálisis, este límite generalmente se evita por la complicación que supone determinar las constantes de velocidad de las distintas etapas de la reacción, que se evalúan más fácilmente en el Caso I previamente discutido. Además, los buenos catalizadores pueden ser costosos; por tanto, emplear exceso de catalizador en una reacción no es conveniente en cuanto al costo.

37.4.3 Cinética enzimática de Michaelis–Menten

Las **enzimas** son proteínas que sirven como catalizadores en una amplia variedad de reacciones químicas. Las enzimas se caracterizan por ser catalizadores específicos que facilitan la amplia mayoría de las reacciones biológicas requeridas para que sobrevivan los organismos. En la Fi-

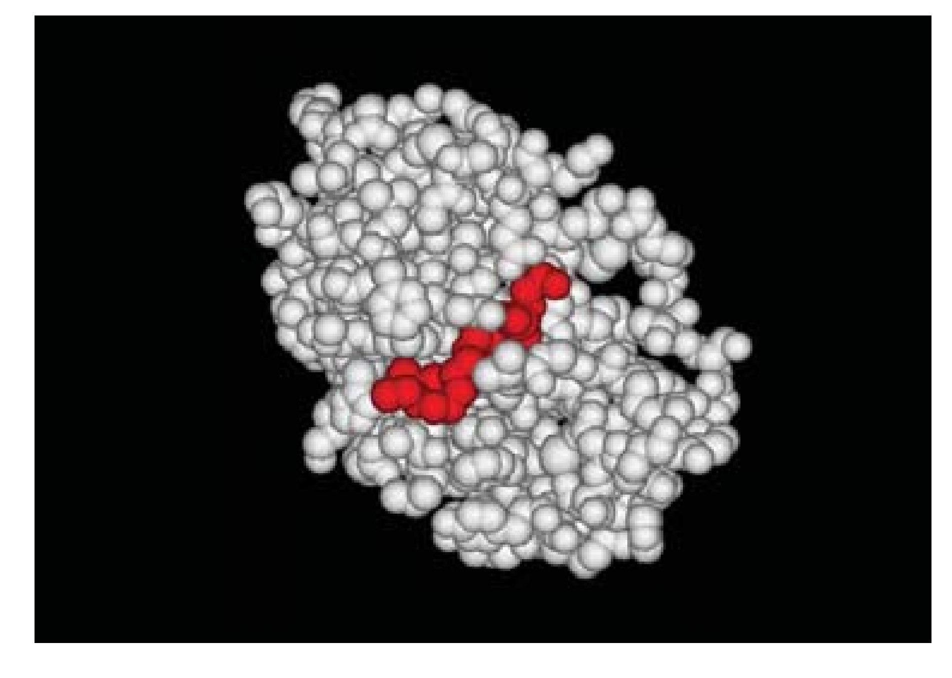
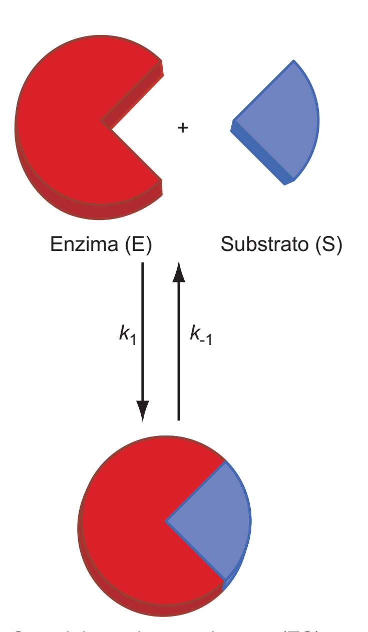


FIGURA 37.5
Modelo de espacio relleno de la enzima fosfolipasa A_2 (blanco) conteniendo un substrato análogo ligado (rojo). El substrato análogo contiene un grupo fosfonato estable en lugar de un éster susceptible a la enzima; por tanto, el substrato análogo es resistente a la hidrólisis enzimática y el complejo enzima - substrato permanece estable en el complejo durante el proceso de determinación de la estructura con la difracción de rayos X. [Datos estructurales de Scott, White, Browning , Rosa, Gelb, y Sigler, *Science* 5034 (1991), 1007.]



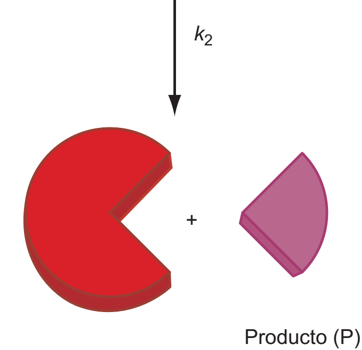


FIGURA 37.6
Esquema de la catálisis enzimática.

gura 37.5 se presenta una ilustración de una enzima asociado con un substrato. La figura presenta un modelo de espacio relleno de una estructura cristalina de fosfolipasa A_2 (blanco) conteniendo un substrato análogo ligado (rojo). Esta enzima cataliza la hidrólisis de esteres en fosfolípidos. El substrato análogo contiene un grupo fosfonato estable en lugar de un éster susceptible a las enzimas. El substrato análogo es resistente a la hidrólisis enzimática de forma que no sufre la ruptura química durante el proceso de determinación de la estructura. Con un substrato reactivo, ocurre la hidrólisis del éster y los productos de la reacción se liberan de la enzima, resultando la regeneración de la enzima libre.

El mecanismo cinético de la catálisis de la fosfolipasa A_2 se puede describir usando el **mecanismo de Michaelis–Menten** de la actividad enzimática ilustrado en la Figura 37.6. La figura describe el modelo "llave-cerradura" para la reactividad enzimática en la que el substrato se enlaza a un sitio activo de la enzima en el que se cataliza la reacción. La enzima y el substrato forman el complejo enzima–substrato, que se disocia en producto y enzima sin complejar. Las interacciones implicadas en la creación del complejo enzima-substrato son específicas de las enzimas. Por ejemplo, el sitio activo puede enlazar al substrato en más de una posición, creando por tanto cadenas geométricas que promocionan la formación de producto. La enzima puede orientar el substrato de forma que se optimice la geometría de la reacción. En resumen, los detalles de la química mediatizada por enzimas son altamente dependientes de la reacción de interés. En lugar de una presentación exhaustiva de la cinética enzimática, nuestra motivación aquí es describir la cinética enzimática en el marco general de las reacciones catalizador.

En la Figura 37.6 se ilustra una descripción esquemática del mecanismo como sigue:

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} ES \xrightarrow{k_2} E + P \qquad (37.53)$$

En este mecanismo, E es la enzima, S es substrato, ES es el complejo y P es el producto. La comparación del mecanismo de la Ecuación (37.53) con el mecanismo catalítico general descrito anteriormente en las Ecuaciones (37.36) y (37.37) demuestra que este mecanismo es idéntico al mecanismo general de la catálisis excepto que el catalizador C es ahora la enzima E. En el límite en el que la concentración inicial de substrato es sustancialmente mayor que la de la enzima ($[S]_0 >> [E]_0$ o condiciones del Caso 1, como se ha descrito previamente), la velocidad de formación de producto está dada por

$$R_0 = \frac{k_2[S]_0[E]_0}{[S]_0 + K_m} \tag{37.54}$$

La constante compuesta, K_m, de la Ecuación (37.54) se denomina **constante de Michaelis** en cinética enzimática, y la Ecuación (37.54) se denomina **ley de velocidad de Michaelis–Menten**. Cuando $[S]_0 >> K_m$, la constante de Michaelis se puede despreciar, resultando la siguiente expresión para la velocidad:

$$R_0 = k_2[E]_0 = R_{máx} \tag{37.55}$$

La Ecuación (37.55) demuestra que la velocidad de la formación de producto es constante en algún valor máximo igual al producto de la concentración inicial de enzima por k_2, la constante de velocidad para la formación de producto, consistentemente con el comportamiento descrito en la Figura 37.4. También se puede construir una gráfica recíproca de la velocidad de reacción invirtiendo la Ecuación (37.54), resultando la **ecuación de Lineweaver–Burk**:

$$\frac{1}{R_0} = \frac{1}{R_{máx}} + \frac{K_m}{R_{máx}}\frac{1}{[S]_0} \tag{37.56}$$

Para que el mecanismo de Michaelis–Menten sea consistente con el experimento, una gráfica de la inversa de la velocidad inicial con respecto a $[S]_0^{-1}$ dará lugar a una línea recta en la que la ordenada en el origen y la pendiente se pueden usar para determinar la velocidad de reacción máxima y la constante de Michaelis. Esta gráfica recíproca se denomina **gráfica de Lineweaver–Burk**. Además, como $[E]_0$ se determina fácilmente de forma experimental, se puede usar la velocidad máxima para determinar k_2, denominada **número de vuelco** de la enzima [Ecuación (37.55)]. El número de vuelco es el número máximo de moléculas de substrato por unidad de tiempo que se pueden convertir en producto, mostrando la mayoría de las enzimas números de vuelco entre 1 y 10^5 s^{-1} en condiciones fisiológicas.

PROBLEMA EJEMPLO 37.1

DeVoe y Kistiakowsky [*J. American Chemical Society* 83 (1961), 274] estudiaron la cinética de hidratación de CO_2 catalizada por la enzima carbónico anhidrasa:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + H^+$$

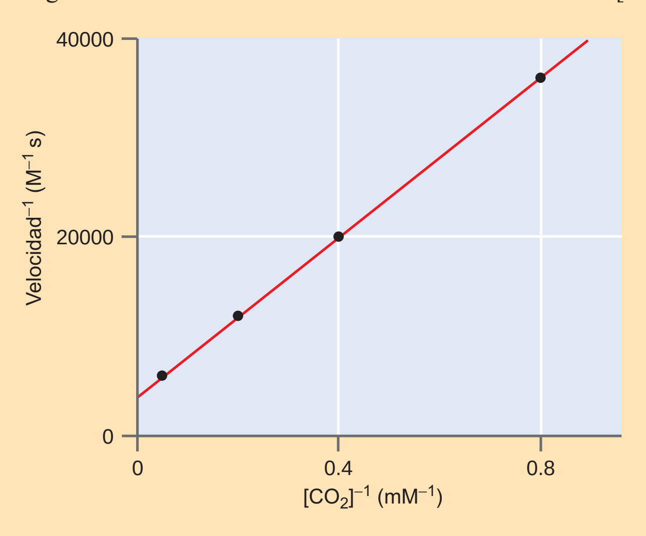
En esta reacción, el CO_2 se convierte en ión bicarbonato. El bicarbonato es transportado por el flujo sanguíneo y se vuelve a convertir en CO_2 en los pulmones, una reacción que también está catalizada por la carbonico anhidrasa. Se obtuvieron las siguientes velocidades de reacción inicial para la reacción de hidratación con concentración 2.3 nM y temperatura 0.5°C:

Velocidad ($M\ s^{-1}$)	**$[CO_2]$ (mM)**
2.78×10^{-5}	1.25
5.00×10^{-5}	2.5
8.33×10^{-5}	5.0
1.67×10^{-4}	20.0

Determine K_m y k_2 para la enzima a esta temperatura.

Solución

Se muestra la gráfica de Lineweaver–Burk de la velocidad^{-1} frente a $[CO_2]^{-1}$:



La ordenada en el origen de la línea mejor ajustada a los datos es 4000 M^{-1} s que corresponde a $velocidad_{max} = 2.5 \times 10^{-4}$ M s^{-1}. Usando este valor y $[E]_0 = 2.3$ nM, k_2 es

$$k_2 = \frac{R_{máx}}{[E]_0} = \frac{2.5 \times 10^{-4}\,\text{M s}^{-1}}{2.3 \times 10^{-9}\,\text{M}} = 1.1 \times 10^5\,\text{s}^{-1}$$

Nótese que las unidades de k_2, el número de vuelco, son consistentes con un proceso de primer orden, de acuerdo con el mecanismo de Michaelis–Menten. La pendiente de la línea mejor ajustada es 40 s de forma que, por la Ecuación (37.56), K_m está dada por

$$K_m = pendiente \times R_{\text{máx}} = (40\ \text{s})(2.5 \times 10^{-4}\,\text{M s}^{-1})$$
$$= 10\ \text{mM}$$

Además de la gráfica de Lineweaver–Burk, K_m se puede estimar si se conoce la velocidad máxima. Específicamente, si la velocidad inicial es igual a la mitad de la velocidad máxima, la Ecuación (37.54) se reduce a

$$R_0 = \frac{k_2[S]_0[E]_0}{[S]_0 + K_m} = \frac{R_{máx}[S]_0}{[S]_0 + K_m}$$
$$\frac{R_{máx}}{2} = \frac{R_{máx}[S]_0}{[S]_0 + K_m}$$
$$[S]_0 + K_m = 2[S]_0$$
$$K_m = [S]_0 \tag{37.57}$$



37.2 Cinética enzimática de Michaelis-Menten

La Ecuación (37.57) demuestra que cuando la velocidad inicial es la mitad de la velocidad máxima, K_m es igual a la concentración de substrato inicial. Por tanto, K_m se puede determinar a la vista de la curva de saturación de substrato, como se ilustra en la Figura 37.7 para la hidratación de CO_2 catalizada por carbónico anhidrasa discutida en el Problema Ejemplo 37.1. La figura muestra que la velocidad inicial es igual a la mitad de la velocidad máxima cuando $[S]_0 = 10$ mM. Por tanto, el valor de K_m determinado en esta, relativamente simple, aproximación está en excelente acuerdo con la determinada a partir de la representación de Lineweaver–Burk. Nótese en la Figura 37.7 que la velocidad máxima descrita fue la que se empleó usando el análisis de Lineweaver–Burk como se muestra en el problema ejemplo. Cuando se emplea este método para determinar K_m, se debe explorar cuidadosamente el límite de máxima concentración de substrato para asegurar que la velocidad de reacción sea ciertamente máxima.

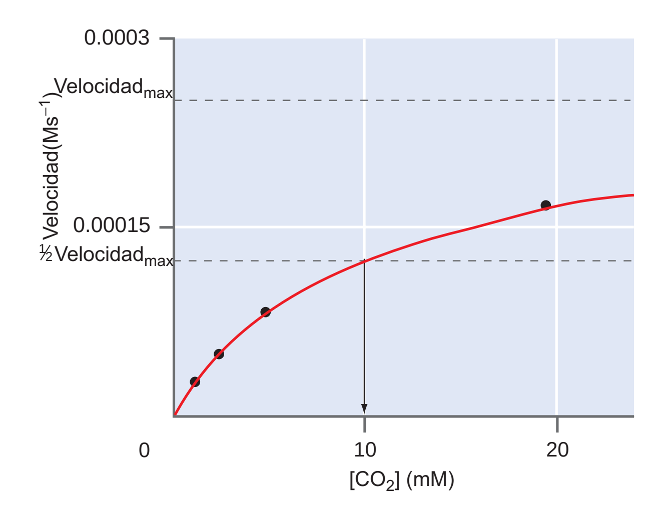


FIGURA 37.7
Determinación de K_m para la hidratación de CO_2 catalizada por carbónico anhidrasa. La concentración de substrato al que la velocidad de reacción es igual a la mitad de la velocidad máxima es igual a K_m.

37.4.4 Inhibición competitiva en catálisis enzimática

La actividad de una enzima se puede ver afectada por la introducción de especies que estructuralmente se parezcan al substrato y que puedan ocupar el sitio activo de la enzima; sin embargo, una vez enlazada al sitio activo las moléculas no son reactivas. Tales moléculas se denominan **inhibidores competitivos.** El substrato fosforado ligado a la fosfolipasa A_2 de la Figura 37.5 es un ejemplo de un inhibidor competitivo. La inhibición competitiva se puede describir usando el siguiente mecanismo:

$$\mathrm{E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} ES} \tag{37.58}$$

$$\mathrm{ES \xrightarrow{k_2} E + P} \tag{37.59}$$

$$\mathrm{E + I \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} EI} \tag{37.60}$$

En este mecanismo, I es el inhibidor, EI es el complejo enzima–inhibidor, y las otras especies son idénticas a las empleadas en el esquema cinético estándar de la Ecuación (37.53). ¿Cómo difiere la velocidad de reacción de la del caso no inhibido discutido anteriormente? Para responder a esta cuestión, primero definimos la concentración de enzima inicial:

$$[\mathrm{E}]_0 = [\mathrm{E}] + [\mathrm{EI}] + [\mathrm{ES}] \tag{37.61}$$

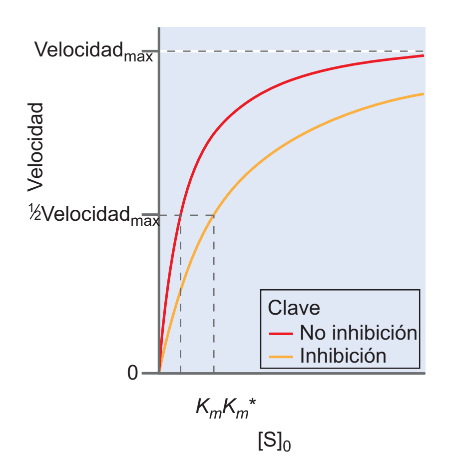
A continuación, suponiendo que k_1, k_{-1}, k_3, y $k_{-3} >> k_2$ se aplica la aproximación de pre-equilibrio usando las Ecuaciones (37.58) y (37.60) dando lugar a

$$K_s = \frac{[\mathrm{E}][\mathrm{S}]}{[\mathrm{ES}]} \approx K_m \tag{37.62}$$

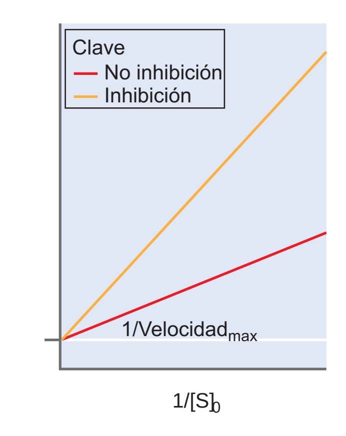
$$K_i = \frac{[\mathrm{E}][\mathrm{I}]}{[\mathrm{EI}]} \tag{37.63}$$

En la Ecuación (37.62), la constante de equilibrio que describe la enzima y el substrato es equivalente a K_m cuando $k_{-1} >> k_2$. Con estas relaciones, la Ecuación (37.61) se puede escribir como

$$\begin{aligned}[\mathrm{E}]_0 &= \frac{K_m[\mathrm{ES}]}{[\mathrm{S}]} + \frac{[\mathrm{E}][\mathrm{I}]}{K_i} + [\mathrm{ES}] \\ &= \frac{K_m[\mathrm{ES}]}{[\mathrm{S}]} + \left(\frac{K_m[\mathrm{ES}]}{[\mathrm{S}]}\right)\frac{[\mathrm{I}]}{K_i} + [\mathrm{ES}] \\ &= [\mathrm{ES}]\left(\frac{K_m}{[\mathrm{S}]} + \frac{K_m[\mathrm{I}]}{[\mathrm{S}]K_i} + 1\right)\end{aligned} \tag{37.64}$$



(a)



(b)

FIGURA 37.8
Comparación de velocidades de reacción enzimática en presencia y ausencia de inhibidor competitivo. **(a)** Gráfica de la velocidad frente a la concenrtración inicial de substrato. Se indica la posición de K_m y K_m*. **(b)** Gráficas recíprocas (1/*velocidad* frente a 1/$[S]_0$). Nótese que 1/*velocidad*$_{max}$ es idéntica en presencia y ausencia de inhibidor competitivo.

Resolviendo la Ecuación (37.64) para [ES] da lugar a

$$[ES] = \frac{[E]_0}{1 + \frac{K_m}{[S]} + \frac{K_m[I]}{[S]K_i}} \tag{37.65}$$

Finalmente, la velocidad de formación de producto está dada por

$$R_0 = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] = \frac{k_2[E]_0}{1 + \frac{K_m}{[S]} + \frac{K_m[I]}{[S]K_i}} = \frac{k_2[S][E]_0}{[S] + K_m\left(1 + \frac{[I]}{K_i}\right)}$$

$$R_0 \cong \frac{k_2[S]_0[E]_0}{[S]_0 + K_m\left(1 + \frac{[I]}{K_i}\right)} \tag{37.66}$$

En la Ecuación (37.66), se ha empleado la suposición de que [ES] y [P] << [S] de forma que $[S] \cong [S]_0$, consistente con el tratamiento previo de la catálisis sin inhibición. La comparación de la Ecuación (37.66) con la correspondiente expresión del caso sin inhibición de la Ecuación (37.54) ilustra que con inhibición competitiva, se puede definir una nueva constante de Michaelis aparente:

$$K_m^* = K_m\left(1 + \frac{[I]}{K_i}\right) \tag{37.67}$$

Nótese que K_m* se reduce a K_m en ausencia del inhibidor ([I] = 0). A continuación, usando la definición de velocidad de reacción máxima, dada anteriormente en la Ecuación (37.55), la velocidad de reacción en el caso de la inhibición competitiva se puede escribir como

$$R_0 \cong \frac{R_{máx}[S]_0}{[S]_0 + K_m^*} \tag{37.68}$$

En presencia del inhibidor, $K_m^* > K_m$, y se requiere más substrato para alcanzar la mitad de la velocidad máxima en comparación con el caso sin inhibición. El efecto de la inhibición se puede también observar en una gráfica de Lineweaver–Burk de la siguiente forma:

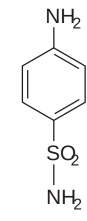
$$\frac{1}{R_0} = \frac{1}{R_{máx}} + \frac{K_m^*}{R_{máx}}\frac{1}{[S]_0} \tag{37.69}$$

Como $K_m^* > K_m$, la pendiente de la gráfica de Lineweaver–Burk será mayor con el inhibidor que sin inhibidor. La Figura 37.8 presenta una ilustración de este efecto.

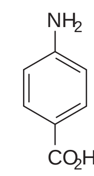
La inhibición competitiva se ha usado en el diseño de drogas para aplicaciones antivirales, antibacterianas y antitumorales. Esas drogas son moléculas que sirven como inhibidores competitivos para enzimas requeridas en la replicación viral, bacteriana o celular. Por ejemplo, la sulfanilamida (Figura 37.9) es una poderosa droga antibacteriana. Este compuesto es similar al ácido *p*-aminobenzoico, el substrato de la enzima dihidropteroato sintetasa, que participa en la producción de folato. Cuando está presente, la enzima en la bacteria no puede producir folato y la bacteria muere. Sin embargo, los humanos pueden obtener folato de otras fuentes, por tanto la sulfanilamida no es tóxica.

37.4.5 Catálisis homogénea y heterogénea

Un **catalizador homogéneo** es un catalizador que existe en la misma fase que las especies implicadas en la reacción y un catalizador heterogéneo el que está en una fase diferente. Las enzimas sirven como ejemplo de catalizadores homogéneos; existen en disolución y catalizan reacciones que tienen lugar en disolución. Un ejemplo famoso de catálisis en fase gaseosa es el agotamiento catalítico del ozono estratosférico por cloro atómico. A mediados de los 70, F. Sherwood Rowland y Mario Molina propusieron que los átomos de Cl catalizan la descomposición del ozono estratosférico mediante el siguiente mecanismo:



Sulfanilamida



ácido p-aminobenzoico

FIGURA 37.9
Comparación estructural de la droga antibacteriana sulfanilamida, un inhibidor competitivo de la enzima dihidroteroato sintetasa, y el substrato activo, ácido *p*-aminobenzoico. El cambio del grupo funcional de $-CO_2H$ a $-SO_2NH_2$ es tal que la sulfanilamida no puede se usada por la bacteria para sintetizar folato, y la bacteria muere de inanición.

$$\mathrm{Cl} + \mathrm{O_3} \xrightarrow{k_1} \mathrm{ClO} + \mathrm{O_2} \tag{37.70}$$

$$\mathrm{ClO} + \mathrm{O} \xrightarrow{k_2} \mathrm{Cl} + \mathrm{O_2} \tag{37.71}$$

$$\mathrm{O_3} + \mathrm{O} \longrightarrow 2\mathrm{O_2} \tag{37.72}$$

En este mecanismo, Cl reacciona con el ozono para producir monóxido de cloro (ClO) y oxígeno molecular. El ClO sufre una segunda reacción con oxígeno atómico, resultando que vuelve a formar Cl y el producto O_2. La suma de estas reacciones da lugar a la conversión neta de O_3 y O a $2O_2$. Nótese que el Cl no se consume en la reacción neta.

La eficiencia catalítica de Cl se puede determinar usando las técnicas estándar en cinética. La expresión de la ley de velocidad determinada experimentalmente para la reacción no catalizada, de la Ecuación (37.72) es

$$R_{nc} = k_{nc}[\mathrm{O}][\mathrm{O_3}] \tag{37.73}$$

La temperatura estratosférica a la que esta reacción ocurre es aproximadamente 220 K, a la que k_{nc} tiene un valor de 3.30×10^5 M^{-1} s^{-1}. Para la descomposición de ozono catalizada por Cl, las constantes de velocidad a esta temperatura son $k_1 = 1.56 \times 10^{10}$ M^{-1} s^{-1} y $k_2 = 2.44 \times 10^{10}$ M^{-1} s^{-1}. Para emplear estas velocidades en la determinación de la velocidad global de reacción, se debe determinar la expresión de la ley de velocidad para el mecanismo catalítico. Nótese que Cl y ClO son intermedios en este mecanismo. Aplicando la aproximación del estado estacionario, la concentración de intermedios se considera constante, de forma que

$$[\mathrm{X}] = [\mathrm{Cl}] + [\mathrm{ClO}] \tag{37.74}$$

donde [X] está definido como la suma de las concentraciones de los intermedios de reacción, una definición que será útil en la deducción de la ley de velocidad. Además, la aproximación del estado estacionario se aplica a la evaluación de la expresión de la velocidad diferencial para [Cl] como sigue:

$$\frac{d[\mathrm{Cl}]}{dt} = 0 = -k_1[\mathrm{Cl}][\mathrm{O_3}] + k_2[\mathrm{ClO}][\mathrm{O}]$$

$$k_1[\mathrm{Cl}][\mathrm{O_3}] = k_2[\mathrm{ClO}][\mathrm{O}]$$

$$\frac{k_1[\mathrm{Cl}][\mathrm{O_3}]}{k_2[\mathrm{O}]} = [\mathrm{ClO}] \tag{37.75}$$

Sustituyendo en la Ecuación (37.75) en la Ecuación (37.74) da lugar a la siguiente expresión para [Cl]:

$$[\mathrm{Cl}] = \frac{k_2[\mathrm{X}][\mathrm{O}]}{k_1[\mathrm{O_3}] + k_2[\mathrm{O}]} \tag{37.76}$$

Usando la Ecuación (37.76), se determina la expresión de la ley de velocidad para el mecanismo catalítico somo sigue:

$$R_{cat} = -\frac{d[\mathrm{O_3}]}{dt} = k_1[\mathrm{Cl}][\mathrm{O_3}] = \frac{k_1 k_2[\mathrm{X}][\mathrm{O}][\mathrm{O_3}]}{k_1[\mathrm{O_3}] + k_2[\mathrm{O}]} \tag{37.77}$$

La composición de la estratosfera es tal que $[O_3] >> [O]$. Tomando la combinación de los valores numéricos de k_1 y k_2 presentados anteriormente, se puede despreciar el término k_2[O] del denominador de la Ecuación (37.77), y la expresión de la ley de velocidad para la reacción catalizada es

$$R_{cat} = k_2[\mathrm{X}][\mathrm{O}] \tag{37.78}$$

La ratio de las velocidades de reacción catalizada y sin catalizar es

$$\frac{R_{cat}}{R_{sc}} = \frac{k_2[\mathrm{X}]}{k_{nc}[\mathrm{O_3}]} \tag{37.79}$$

En la estratosfera $[O_3]$ es aproximadamente 10^3 mayor que [X], y la Ecuación (37.79) da

$$\frac{R_{cat}}{R_{sc}} = \frac{k_2}{k_{nc}} \times 10^{-3} = \frac{2.44 \times 10^{10}\,\mathrm{M^{-1}\,s^{-1}}}{3.30 \times 10^{5}\,\mathrm{M^{-1}\,s^{-1}}} \times 10^{-3} \approx 74$$

Por tanto, a través de la catálisis intermediada por Cl, la velocidad de pérdida de O_3 es aproximadamente dos órdenes de magnitud mayor que a través de la reacción bimolecular de O_3 y O directamente.

¿De dónde viene el Cl estratosférico? Rowland y Molina propusieron que la mayor fuente de Cl era la fotólisis de los clorofluorocarbonos tales como $CFCl_3$ y CF_2Cl_2, compuestos antropogénicos que eran comunes en los refrigerantes de la época. Esas moléculas son extremadamente estables y cuando se liberan en la atmósfera pueden sobrevivir fácilmente transportadas a través de la troposfera y de la estratosfera. Una vez en la estratosfera, estas moléculas pueden absorber un fotón de luz con suficiente energía para disociar el enlace C–Cl, y producir Cl. Esta propuesta sirvió como acicate para comprender los detalles del agotamiento del ozono y dio lugar al Protocolo de Montreal en el que la mayoría de naciones acordaron detener el uso industrial de los clorofluorocarbonos.

Los **catalizadores heterogéneos** son extremadamente importantes en la industria química. La mayoría de los catalizadores son sólidos. Por ejemplo, la síntesis del NH_3 a partir de N_2 y H_2 está catalizada usando Fe. Este es un ejemplo de catálisis heterogénea porque los productos reactantes están en fase gas, pero el catalizador es un sólido. Una etapa importante en las reacciones que implican a catalizadores sólidos es la adsorción de uno o más de los reactantes en la superficie sólida. Primero, suponemos que las partículas adsorbidas en la superficie no cambian sus enlaces internos, un proceso denominado **fisisorción.** Existe un equilibrio dinámico entre las especies libres y adsorbidas en la superficie o adsorbato y se puede obtener información analizando la cinética de la adsorción y desorción en la superficie estudiando este equilibrio en función de la presión de reactante sobre la superficie del catalizador. Un parámetro crítico para evaluar la adsorción en la superficie es la **fracción de cobertura,** θ, definida como

$$\upsilon = \frac{\text{Número de sitios de adsorción ocupados}}{\text{Número total de sitios de adsorción}}$$

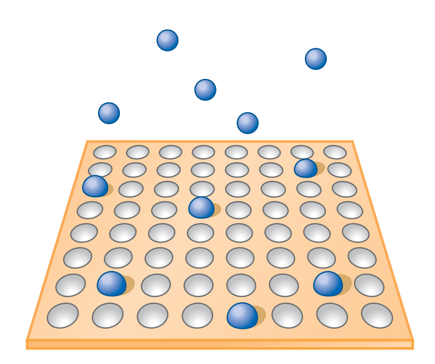


FIGURA 37.10
Ilustración de la fracción de cobertura, θ. La superficie (paralelogramo naranja) contiene una serie de sitios de adsorción (círculos blancos). El reactante (esferas azules) se reparte entre los reactantes libres y los adsorbatos que están en equilibrio. La cobertura relativa es el número de sitios de adsorción ocupados dividido por el número total de sitios en la superficie.

La Figura 37.10 da una ilustración de una superficie con una serie de sitios de adsorción. Las moléculas de reactante (esferas azules) pueden existir o en fase gas o adsorbidas en uno de estos sitios. La fracción de cobertura es simplemente la fracción de sitios de adsorción ocupados.

La fracción de cobertura se puede definir también como $\theta = V_{adsorbida}/V_m$ donde $V_{adsorbida}$ es el volumen de adsorbato a una presión dada y V_m es el volumen de adsorbato en el límite de alta presión correspondiente a la cobertura monocapa.

Los estudios de la adsorción implican la medida de la extensión de la adsorción o θ en función de la presión del gas reactante a una temperatura específica. La variación de θ con la presión a temperatura fija se llama **isoterma de adsorción.** El modelo cinético más simple que describe el proceso de adsorción se conoce como el **modelo de Langmuir,** en el que se describe la adsorción mediante el siguiente mecanismo:

$$\mathrm{R}(g) + \mathrm{M}(superficie) \underset{k_d}{\overset{k_a}{\rightleftarrows}} \mathrm{RM}(superficie) \tag{37.80}$$

En la Ecuación (37.80), R es reactivo, M es un sitio de adsorción desocupado en la superficie del catalizador, RM es un sitio de adsorción ocupado, k_a es la constante de velocidad de adsorción y k_d es la constante de velocidad de desorción. En el modelo de Langmuir se emplean tres aproximaciones:

1. La adsorción se completa una vez que se ha logrado la cobertura de una monocapa.
2. Todos los sitios de adsorción son equivalentes y la superficie es uniforme.
3. La adsorción y desorción son procesos no cooperativos. La ocupación de los sitios de adsorción no afectan a la probabilidad de adsorción o desorción de los sitios adyacentes.

Con estas aproximaciones, la velocidad de cambio de θ depende de la constante de velocidad de absorción, k_a, de la presión de reactivo, P, y del número de sitios vacantes, que es igual al número total de sitios de absorción, N, multiplicado por la fracción de sitios que están vacantes $(1 - \theta)$:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a PN(1-\theta) \tag{37.81}$$

El cambio correspondiente de θ debido a la desorción está relacionado con la constante de velocidad de desorción, k_d, y el número de sitios de adsorción ocupados, $N\theta$, como sigue:

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d N\theta \tag{37.82}$$

En el equilibrio, el cambio de la fracción de cobertura con el tiempo es igual a cero, con lo que

$$\frac{d\theta}{dt} = 0 = k_a PN(1-\theta) - k_d N\theta$$

$$(k_a PN + k_d N)\theta = k_a PN$$

$$\theta = \frac{k_a P}{k_a P + k_d}$$

$$\theta = \frac{KP}{KP+1} \tag{37.83}$$

FIGURA 37.11
Isotermas de Langmuir para varios valores de k_a/k_d.

donde K es la constante de equilibrio definida como k_a/k_d. la Ecuación (37.83) es la ecuación de la **isoterma de Langmuir.** La Figura 37.11 presenta isotermas de Langmuir para varios valores de k_a/k_d. Nótese que conforme la constante de velocidad de desorción aumenta con relación a la adsorción, debe emplearse presiones más altas para alcanzar $\theta = 1$, y este comportamiento se puede comprender sobre la base de la competencia entre los procesos de adsorción y desorción. Correspondientemente, si la constante de velocidad de desorción es pequeña, la cobertura se hace independiente de la presión para valores bajos de la presión.

En muchos ejemplos la adsorción está acompañada por la disociación del adsorbato, un proceso que se denomina **quimisorción** y se describe en el siguiente mecanismo:

$$R_2(g) + 2M(\textit{superficie}) \underset{k_d}{\overset{k_a}{\rightleftarrows}} 2RM(\textit{superficie})$$

El análisis cinético de este mecanismo (*véanse* los problems del final del capítulo) da lugar a la siguiente expresión para θ:

$$\theta = \frac{(KP)^{1/2}}{1+(KP)^{1/2}} \tag{37.84}$$

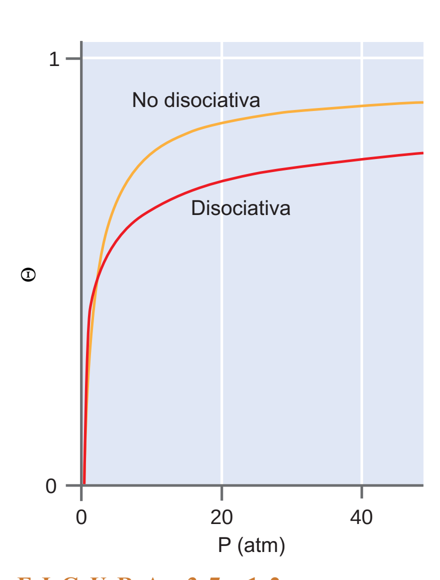


FIGURA 37.12
Comparación de isotermas de Langmuir para adsorción no disociativa y disociativa con $k_a/k_d = 0.5 \text{ atm}^{-1}$.

La inspección de la Ecuación (37.84) revela que la extensión de la cobertura de la superficie mostrará una dependencia débil con la presión comparada con la fisisorción. La Figura 37.12 proporciona una comparación de las isotermas predichas usando mecanismos no disociativos y disociativos correspondientes a la misma ratio de k_a/k_d. Finalmente, se pueden utilizar las isotermas de Langmuir en un rango de temperaturas para determinar K en función de T. Con esta información, una gráfica de van't Hoff de $\ln K$ frente a $1/T$ proporcionará una línea recta de pendiente $-\Delta H_{ads}/R$. A través de este análisis, se puede determinar la entalpía de adsorción, ΔH_{ads}.

Las suposiciones empleadas en el modelo de Langmuir puede que no sean obedecidas rigurosamente en los sistemas heterogéneos reales. Primero, las superficies generalmente no son uniformes, resultando la presencia de más de un tipo de sitio de adsorción. Segundo, la velocidad de adsorción y desorción puede depender del estado de ocupación de los sitios de adsorción cercanos. Finalmente, se ha establecido que las moléculas adsorbidas se pueden difundir por la superficie y entonces el proceso cinético de adsorción es más complicado que el considerado en el mecanismo de Langmuir.

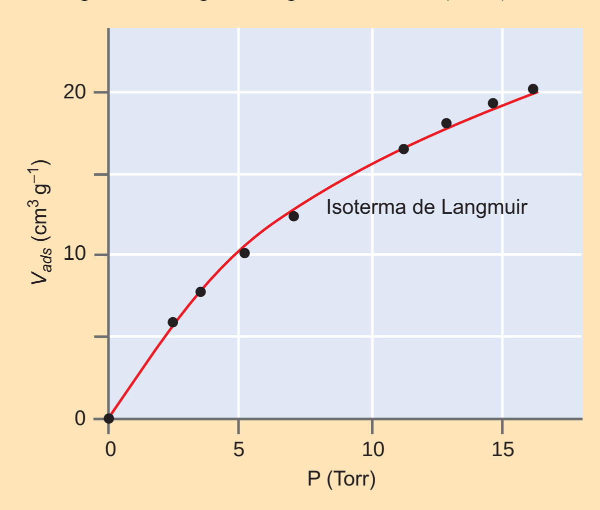
PROBLEMA EJEMPLO 37.2

Se obtuvieron los siguientes datos para la adsorción de Kr en carbón a 193.5 K. Usando el modelo de Langmuir, construya la isoterma de adsorción, determine V_m y la constante de equilibrio de adsorción/desorción.

V_{ads} ($cm^3\ g^{-1}$)	P (Torr)
5.98	2.45
7.76	3.5
10.1	5.2
12.35	7.2
16.45	11.2
18.05	12.8
19.72	14.6
21.1	16.1

Solución

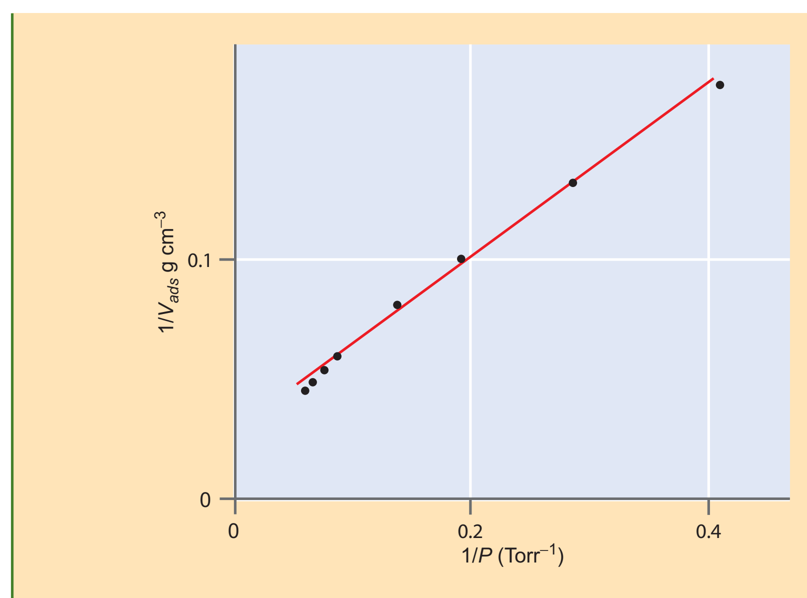
La fracción de cobertura está relacionada con la medida experimental de V_{ads}. La isoterma de adsorción está dada por una representación de V_{ads} frente a P, que se puede comparar con el comportamiento predicho por la Ecuación (37.83) como se ilustra aquí:



Pese a que la anterior comparación de la isoterma de adsorción con la Ecuación (37.83) ilustra que el modelo de Langmuir es consistente con la adsorción de Kr en carbón, la determinación de los parámetros de Langmuir es difícil debido a que valores tales como V_m son desconocidos. Esta información se determina más fácilmente usando la recíproca de la Ecuación (37.83):

$$\frac{1}{V_{ads}} = \left(\frac{1}{KV_m}\right)\frac{1}{P} + \frac{1}{V_m}$$

Esta ecuación muestra que una gráfica de $(V_{ads})^{-1}$ frente a $(P)^{-1}$ dará una recta con pendiente $(KV_m)^{-1}$ y la ordenada en el origen igual a $(V_m)^{-1}$. A continuación se muestra una gráfica de los datos en forma recíproca con la línea del mejor ajuste:



La ordenada en el origen obtenida de la recta ajustada es 0.0293 g cm^{-3} de forma que $V_m = 34.1$ cm^3 g^{-1}. La pendiente de la recta ajustada es 0.3449 Torr g cm^{-3}. Usando V_m determinada de la ordenada en el origen, K es 8.38×10^{-2} Torr^{-1}.

WWW

37.3 La isoterma de Langmuir

37.5 Reacciones radicalarias en cadena

Los **radicales** son especies químicas que contienen un electrón desapareado. Debido a la presencia del electrón desapareado, los radicales tienden a ser extremadamente reactivos. En 1934, Rice y Herzfeld fueron capaces de demostrar que el comportamiento cinético de muchas reacciones orgánicas era consistente con la presencia de radicales en el mecanismo de reacción. Un ejemplo de reacción mediada por radicales es la descomposición térmica del etano:

$$C_2H_6(g) \longrightarrow C_2H_4(g) + H_2(g) \quad (37.85)$$

También se producen en la descomposición pequeñas cantidades de metano (CH_4). El mecanismo de descomposición propuesto por Rice y Herzfeld es como sigue:

$$\text{Iniciación} \quad C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2CH_3\bullet \quad (37.86)$$

$$\text{Propagación} \quad CH_3\bullet + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + C_2H_5\bullet \quad (37.87)$$

$$C_2H_5\bullet \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + H\bullet \quad (37.88)$$

$$H\bullet + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} C_2H_5\bullet + H_2 \quad (37.89)$$

$$\text{Terminación} \quad H\bullet + C_2H_5\bullet \xrightarrow{k_5} C_2H_6 \quad (37.90)$$

En esta sección, incluimos un punto (•) en la fórmula de un compuesto para indicar qué la especie es un radical. La primera etapa elemental en el mecanismo implica la creación de dos radicales metilo, denominada **etapa de iniciación** [Ecuación (37.86)]. En una etapa de iniciación, los radicales se producen a partir de especies precursoras. Las tres siguientes etapas del mecanismo [Ecuaciones (37.87) a (37.89)] se denominan **etapas de propagación** en las que un radical reacciona con otra especie para producir un radical y productos no radicales, y los productos radicales participan en las reacciones subsecuentes. La etapa final del mecanismo es una **etapa de terminación** en la que dos radicales se recombinan para producir un producto no radical.

Pese a que el mecanismo de las Ecuaciones (37.86) a (37.90) claramente es complejo, la expresión de la ley de velocidad predicha por este mecanismo es notable-

mente simple. Para deducir esta ley de velocidad, comenzamos con la expresión de velocidad diferencial para la desaparición del etano:

$$-\frac{d[C_2H_6]}{dt} = k_1[C_2H_6] + k_2[C_2H_6][CH_3\bullet] + k_4[C_2H_6][H\bullet] - k_5[C_2H_5\bullet][H\bullet] \quad (37.91)$$

Como el radical metilo es un intermedio reactivo, se aplica a esta especie la aproximación del estado estacionario, resultando la siguiente expresión para $[CH_3]$:

$$\frac{d[CH_3\bullet]}{dt} = 0 = 2k_1[C_2H_6] - k_2[C_2H_6][CH_3\bullet] \quad (37.92)$$

$$[CH_3\bullet] = \frac{2k_1}{k_2} \quad (37.93)$$

El factor 2 de la Ecuación (37.92) proviene de la relación entre la velocidad de reacción y la velocidad de aparición de $CH_3\bullet$ como se discute en el Capítulo 36. A continuación, se aplica la aproximación del estado estacionario a la expresión de la velocidad diferencial del radical etilo e hidrógeno atómico ya que también son intermedios de reacción:

$$\frac{d[C_2H_5\bullet]}{dt} = 0 = k_2[CH_3\bullet][C_2H_6] - k_3[C_2H_5\bullet] + k_4[C_2H_6][H\bullet] - k_5[C_2H_5\bullet][H\bullet] \quad (37.94)$$

$$\frac{d[H\bullet]}{dt} = 0 = k_3[C_2H_5\bullet] - k_4[C_2H_6][H\bullet] - k_5[C_2H_5\bullet][H\bullet] \quad (37.95)$$

Sumando las Ecuaciones (37.94), (37.95) y (37.92) da lugar a la siguiente expresión de [H•]:

$$0 = 2k_1[C_2H_6] - 2k_5[C_2H_5\bullet][H\bullet]$$

$$[H\bullet] = \frac{k_1[C_2H_6]}{k_5[C_2H_5\bullet]} \quad (37.96)$$

Sustituyendo la Ecuación (37.96) en la Ecuación (37.95) da lugar a

$$0 = k_3[C_2H_5\bullet] - k_4[C_2H_6][H\bullet] - k_5[C_2H_5\bullet][H\bullet]$$

$$0 = k_3[C_2H_5\bullet] - k_4[C_2H_6]\left(\frac{k_1[C_2H_6]}{k_5[C_2H_5\bullet]}\right) - k_5[C_2H_5\bullet]\left(\frac{k_1[C_2H_6]}{k_5[C_2H_5\bullet]}\right)$$

$$0 = k_3[C_2H_5\bullet] - \frac{k_4k_1[C_2H_6]^2}{k_5[C_2H_5\bullet]} - k_1[C_2H_6]$$

$$0 = [C_2H_5\bullet]^2 - \frac{k_4k_1[C_2H_6]^2}{k_5k_3} - \frac{k_1}{k_3}[C_2H_6][C_2H_5\bullet] \quad (37.97)$$

La última expresión es una ecuación cuadrática en $[C_2H_5\bullet]$ cuya la solución da lugar a la siguiente expresión de $[C_2H_5\bullet]$:

$$[C_2H_5\bullet] = [C_2H_6]\left[\frac{k_1}{2k_3} + \left(\left(\frac{k_1}{2k_3}\right)^2 + \left(\frac{k_1k_4}{k_3k_5}\right)\right)^{1/2}\right] \quad (37.98)$$

Debido a que la constante de velocidad de iniciación, k_1, es muy pequeña, sólo el término de la potencia más baja de esta cantidad se mantiene cuando se evalúa la Ecuación (37.98), de forma que

$$[C_2H_5\bullet] = \left(\frac{k_1k_4}{k_3k_5}\right)^{1/2}[C_2H_6] \quad (37.99)$$

Con la Ecuación (37.99), [H•] de la Ecuación (37.96) viene dado por

$$[H\bullet] = \frac{k_1[C_2H_6]}{k_5[C_2H_5\bullet]} = \frac{k_1}{k_5}\left(\frac{k_3k_5}{k_1k_4}\right)^{1/2} = \left(\frac{k_1k_3}{k_4k_5}\right)^{1/2} \quad (37.100)$$

Con las definiciones precedentes de [H•] y $[C_2H_5\bullet]$ en la mano, la expresión de la velocidad diferencial para la desaparición de etano [Ecuación (37.91)] viene dada por

$$-\frac{d[C_2H_6]}{dt} = \left(k_2[CH_3\bullet] + \left(\frac{k_1k_3k_4}{k_5}\right)^{1/2}\right)[C_2H_6] \tag{37.101}$$

Finalmente, usando la expresión de $[CH_3\bullet]$ en la Ecuación (37.93) e ignorando las potencias elevadas de k_1, la expresión de la velocidad diferencial de $[C_2H_6]$ es

$$-\frac{d[C_2H_6]}{dt} = \left(\frac{k_1k_3k_4}{k_5}\right)^{1/2}[C_2H_6] \tag{37.102}$$

La Ecuación (37.102) predice que el decaimiento de etano es de primer orden con respecto a etano, como se observa experimentalmente. El aspecto notable de este resultado es que de un mecanismo muy complejo se deriva una expresión relativamente simple de velocidad. En general, incluso el mecanismo radical más complejo de Rice–Herzfeld da lugar a órdenes de reacción 1/2, 1, 3/2 y 2.

PROBLEMA EJEMPLO 37.3

Considere la siguiente reacción de metano con cloro molecular:

$$CH_4(g) + Cl_2(g) \longrightarrow CH_3Cl(g) + HCl(g)$$

Estudios experimentales han mostrado que la ley de velocidad de esta reacción es de 1/2 con respecto al Cl_2. ¿Es consistente el siguiente mecanismo con este resultado?

$$Cl_2 \xrightarrow{k_1} 2Cl\bullet$$
$$Cl\bullet + CH_4 \xrightarrow{k_2} HCl + CH_3\bullet$$
$$CH_3\bullet + Cl_2 \xrightarrow{k_3} CH_3Cl + Cl\bullet$$
$$Cl\bullet + Cl\bullet \xrightarrow{k_4} Cl_2$$

Solución

La velocidad de reacción en términos del producto HCl está dada por

$$R = \frac{d[HCl]}{dt} = k_2[Cl\bullet][CH_4]$$

Como Cl• es un intermedio de reacción, no puede aparecer en la expresión de la ley de velocidad final, y [Cl•] debe expresarse en términos de $[CH_4]$ y $[Cl_2]$. Las expresiones de velocidad diferencial de [Cl•] y $[CH_3\bullet]$ son

$$\frac{d[Cl\bullet]}{dt} = 2k_1[Cl_2] - k_2[Cl\bullet][CH_4] + k_3[CH_3\bullet][Cl_2] - 2k_4[Cl\bullet]^2$$

$$\frac{d[CH_3\bullet]}{dt} = k_2[Cl\bullet][CH_4] - k_3[CH_3\bullet][Cl_2]$$

Aplicando la aproximación del estado estacionario a la expresión de $[CH_3\bullet]$ da lugar

$$[CH_3\bullet] = \frac{k_2[Cl\bullet][CH_4]}{k_3[Cl_2]}$$

A continuación, sustituimos esta definición de $[CH_3\bullet]$ en la expresión de la velocidad diferencial de [Cl•] y aplicamos la aproximación del estado estacionario:

$$0 = 2k_1[Cl_2] - k_2[Cl\bullet][CH_4] + k_3[CH_3\bullet][Cl_2] - 2k_4[Cl\bullet]^2$$

$$0 = 2k_1[Cl_2] - k_2[Cl\bullet][CH_4] + k_3\left(\frac{k_2[Cl\bullet][CH_4]}{k_3[Cl_2]}\right)[Cl_2] - 2k_4[Cl\bullet]^2$$

$$0 = 2k_1[Cl_2] - 2k_4[Cl\bullet]^2$$

$$[Cl\bullet] = \left(\frac{k_1}{k_4}[Cl_2]\right)^{1/2}$$

Con este resultado, la expresión de la ley de velocidad predicha es

$$R = k_2[\text{Cl}\bullet][\text{CH}_4] = k_2\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}[\text{CH}_4][\text{Cl}_2]^{1/2}$$

El mecanismo es consistente con el orden de reacción un mediorespecto a $[Cl_2]$. observado experimentalmente.

37.6 Polimerización radicalaria en cadena

Una clase muy importante de reacciones radicales es la **polimerización radicalaria**. En estos procesos, se activa un monómero a través de la reacción con un radical iniciador, creando un radical monómero. A continuación, el radical monómero reacciona con otro monómero para crear un radical dímero. Entonces el radical dímero reacciona con otro monómero y el proceso continúa, resultando la formación de una cadena de **polímero**. El mecanismo para la polimerización en cadena es como sigue. Primero, se debe crear en la etapa de iniciación el monómero activado:

$$\text{I} \xrightarrow{k_i} 2\text{R}\bullet \tag{37.103}$$

$$\text{R}\bullet + \text{M} \xrightarrow{k_1} \text{M}_1\bullet \tag{37.104}$$

En esta etapa, el iniciador, I, se transforma en radicales, R•, que reaccionan con un monómero para formar un monómero activado, $M_1\bullet$. La siguiente etapa mecanística es la propagación en la que el monómero activado reacciona con otro monómero para formar un dímero activado y el dímero sufre una reacción posterior como sigue:

$$\text{M}_1\bullet + \text{M} \xrightarrow{k_p} \text{M}_2\bullet \tag{37.105}$$

$$\text{M}_2\bullet + \text{M} \xrightarrow{k_p} \text{M}_3\bullet \tag{37.106}$$

$$\text{M}_{n-1}\bullet + \text{M} \xrightarrow{k_p} \text{M}_n\bullet \tag{37.107}$$

En las ecuaciones precedentes, el subíndice indica el número de monómeros contenidos en la cadena de polímero, y la constante de velocidad de propagación, k_p, se supone que es independiente del tamaño del polímero. La etapa final del mecanismo es la terminación en la que sufren reacción dos cadenas radicales:

$$\text{M}_m\bullet + \text{M}_n\bullet \xrightarrow{k_t} \text{M}_{m+n} \tag{37.108}$$

La velocidad de producción del monómero activado está relacionada con la velocidad de formación del radical (R•) como sigue:

$$\left(\frac{d[\text{M}\bullet]}{dt}\right)_{producción} = 2\phi k_i[I] \tag{37.109}$$

donde ϕ representa la probabilidad de que el radical generado por el iniciador cree una cadena radical. La velocidad de pérdida de monómero activado es igual a la velocidad de terminación:

$$\left(\frac{d[\text{M}\bullet]}{dt}\right)_{pérdida} = -2k_t[\text{M}\bullet]^2 \tag{37.110}$$

La expresión de velocidad diferencial de [M•] está dada por la suma de las Ecuaciones (37.109) y (37.110):

$$\frac{d[\text{M}\bullet]}{dt} = 2\phi k_i[\text{I}] - 2k_t[\text{M}\bullet]^2 \tag{37.111}$$

Debido a que M• es una especie intermedia, se aplica la aproximación del estado estacionario a la Ecuación (37.111), dando lugar a la siguiente expresión:

$$[\mathrm{M}\bullet] = \left(\frac{\phi k_i}{k_t}\right)^{1/2} [\mathrm{I}]^{1/2} \tag{37.112}$$

Finalmente, el consumo de monómero está dominado por la propagación en comparación con la activación radical, de forma que la expresión de velocidad diferencial de [M] es

$$\frac{d[\mathrm{M}]}{dt} = -k_p[\mathrm{M}\bullet][\mathrm{M}] \tag{37.113}$$

$$= -k_p \left(\frac{\phi k_i}{k_t}\right)^{1/2} [\mathrm{I}]^{1/2}[\mathrm{M}]$$

La Ecuación (37.113) muestra que la velocidad del monómero es globalmente de orden 3/2, de orden 1/2 en la concentración del iniciador y de primer orden en la concentración de monómero.

Una medida de la eficiencia de la polimerización es la longitud de la cadena cinética, ν. Esta cantidad es igual a la velocidad de consumo de la unidad de monómero dividida por la velocidad de producción de centros activos:

$$\nu = \frac{k_p[\mathrm{M}\bullet][\mathrm{M}]}{2\phi k_i[\mathrm{I}]} = \frac{k_p[\mathrm{M}\bullet][\mathrm{M}]}{2k_t[\mathrm{M}\bullet]^2} = \frac{k_p[\mathrm{M}]}{2k_t[\mathrm{M}\bullet]} \tag{37.114}$$

La sustitución de la Ecuación (37.112) en la Ecuación (37.114) proporciona la expresión final de la longitud de cadena cinética:

$$\nu = \frac{k_p[\mathrm{M}]}{2k_t[\mathrm{M}\bullet]} = \frac{k_p[\mathrm{M}]}{2k_t\left(\frac{\phi k_i}{k_t}\right)^{1/2}[\mathrm{I}]^{1/2}} = \frac{k_p[\mathrm{M}]}{2(\phi k_i k_t)^{1/2}[\mathrm{I}]^{1/2}} \tag{37.115}$$

La Ecuación (37.115) predice que la longitud de la cadena cinética aumentará conforme se reduzcan las constantes de velocidad de iniciación o terminación de la cadena o la concentración del iniciador. Por tanto, la polimerización usualmente se lleva a cabo a concentraciones mínimas de iniciador, de forma que el número de monómeros activados se mantiene pequeño.

37.7 Explosiones

Consideremos una reacción altamente exotérmica en la que se libera una cantidad significativa de calor durante la reacción. La reacción procederá con una cierta velocidad inicial, pero si el calor liberado durante la reacción no se disipa, la temperatura del sistema aumentará, como lo hará la velocidad de reacción. El resultado final de este proceso es una explosión térmica. Un segundo tipo de explosión implica a reacciones en cadena ramificada. En la sección previa, la concentración de las especies intermedias radicales se determinó aplicando la aproximación del estado estacionario. Sin embargo, ¿qué ocurre si las concentraciones de las especies intermedias radicales no fueran constantes en el tiempo? Se pueden entrever dos límites: o bien una reducción significativa o bien un incremento de la concentración del intermedio radical al transcurrir tiempo. Si la concentración de intermedios radicales decrece con el tiempo, entonces la reacción terminará. ¿Qué ocurrirá si la concentración de intermedios reactivos crece rápidamente con el tiempo? A partir de los mecanismos discutidos hasta ahora, un incremento de la concentración de intermedios radicales daría lugar a la creación de más especies radicales. En este caso, el número de cadenas radicales crece exponencialmente con el tiempo, dando lugar a la explosión.

Una demostración química introductoria estándar es la ignición de un globo conteniendo hidrógeno y oxígeno. Encendido el globo, y si los dos gases están presentes en la ratio estequiométrica correcta, tiene lugar una explosión, como se evidencia por un gran estrépito y un cierto número de estudiantes asustados. La reacción específica es

$$2\mathrm{H}_2(g) + \mathrm{O}_2(g) \longrightarrow 2\mathrm{H}_2\mathrm{O}(g) \tag{37.116}$$

La reacción es engañosamente simple pues el mecanismo de la reacción no es totalmente comprendido. Los componentes mecanísticos importantes de esta reacción son

$$H_2 + O_2 \longrightarrow 2OH\bullet \qquad (37.117)$$

$$H_2 + OH\bullet \longrightarrow H\bullet + H_2O \qquad (37.118)$$

$$H\bullet + O_2 \longrightarrow OH\bullet + \bullet O\bullet \qquad (37.119)$$

$$\bullet O\bullet + H_2 \longrightarrow OH\bullet + H\bullet \qquad (37.120)$$

$$H\bullet + O_2 + M \longrightarrow HO_2\bullet + M^* \qquad (37.121)$$

La primera etapa, Ecuación (37.117), es una etapa de iniciación en la que se crean dos radicales hidróxilo (OH•). El radical se propaga en la segunda etapa, Ecuación (37.118). Las etapas tres y cuatro, Ecuaciones (37.119) y (37.120), se denominan **reacciones ramificadas**, en las que una especie radical única reacciona para producir dos especies radicales. De esta froma el número de radicales reactivos se multiplica por dos en estas dos etapas de ramificación. Estas etapas de ramificación dan lugar a una explosión porque la concentración de las especies reactivas crecen rápidamente en el tiempo.

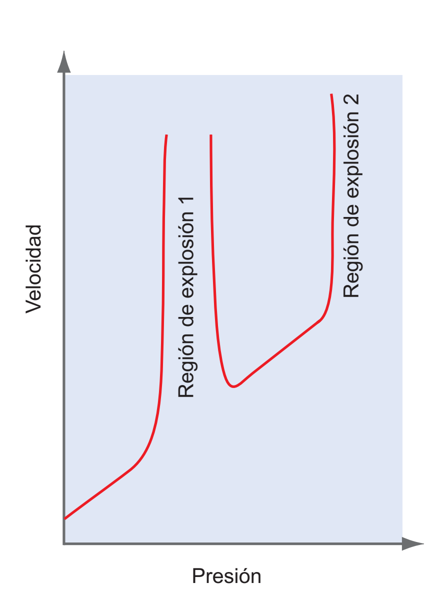
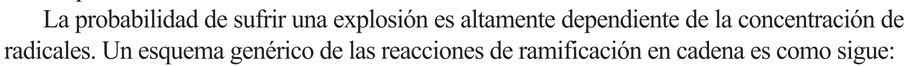


FIGURA 37.13 Esquema de una reacción explosiva. Conforme aumenta la presión, se encuentran dos regímenes explosivos. La región de bajas presiones es debida a las reacciones de ramificación en cadena y la región de presión elevada corresponde a una explosión térmica.

La ocurrencia de las explosiones en esta reacción es dependiente de la temperatura y la presión, como se muestra en la Figura 37.13. Primero, la explosión ocurrirá sólo si la temperatura es mayor de 460°C. A bajas temperaturas, las velocidades de las distintas reacciones que producen radicales son insuficientes para producir ramificaciones apreciables de las cadenas. Además de la temperatura, la presión debe también ser suficientemente alta para provocar la ramificación de las cadenas. Si la presión es baja, los radicales que se producen se pueden difundir a las paredes de los vasos donde se destruyen. En estas condiciones, las velocidades de producción y desaparición radical están balanceadas de forma que la ramificación no prevalece y la explosión no ocurre. Conforme la presión crece, se alcanza el régimen de la primera explosión en el que los radicales pueden participar en las reacciones de ramificación antes de alcanzar las paredes del recipiente. Con un crecimiento adicional de la presión, la reacción vuelve a un régimen controlado en el que la presión es tan grande que las reacciones radical-radical reducen el número de especies reactivas presentes. La reacción final del mecanismo en discusión es un ejemplo de tal reacción. En esta etapa, H• y O_2 reaccionan para producir HO_2•, que no contribuye a la reacción. La formación de esta especie requiere una colisión de tres cuerpos, con la tercera especie, M, tomando el exceso de energía de forma que el radical HO_2• sea estable. Tales reacciones ocurren sólo a presiones elevadas. Finalmente, a presiones aún más elevadas se encuentra otro régimen explosivo. Este es un régimen explosivo térmico en el que la disipación del calor es insuficiente para mantener la temperatura del sistema que crece rápidamente.

La probabilidad de sufrir una explosión es altamente dependiente de la concentración de radicales. Un esquema genérico de las reacciones de ramificación en cadena es como sigue:



$$A + B \xrightarrow{k_i} R\bullet \qquad (37.122)$$

$$R\bullet \xrightarrow{k_b} \phi R\bullet + P_1 \qquad (37.123)$$

$$R\bullet \xrightarrow{k_t} P_2 \qquad (37.124)$$

En este esquema, la primera etapa implica la reacción de los reactantes A y B, con la formación del radical R•. La segunda etapa es la ramificación en cadena en la que el radical sufre una reacción para producir otros radicales con una eficiencia de ramificación dada por ϕ. Por ejemplo, $\phi = 2$ es equivalente a $H\bullet + O_2$ y produce la reacción OH• + •O• discutida en el ejemplo previo. La etapa final del mecanismo es la terminación. Finalmente, las especies P_1 y P_2 representan productos no reactivos. La expresión de la velocidad diferencial de [R•] consistente con este mecanismo es como sigue:

$$\frac{d[R\bullet]}{dt} = k_i[A][B] - k_b[R\bullet] + \phi k_b[R\bullet] - k_t[R\bullet]$$
$$= \Gamma + k_{ef}\,[R\bullet] \qquad (37.125)$$

En la Ecuación (37.125), se han empleado las siguientes definiciones:

$$\Gamma = k_i[A][B]$$
$$k_{ef} = k_b(\phi - 1) - k_t$$

La Ecuación (37.125) se puede resolver para [R•] dando lugar a

$$[\mathrm{R}\bullet] = \frac{\Gamma}{k_{eff}}(e^{k_{eff}t} - 1) \tag{37.126}$$

La Ecuación (37.126) muestra que [R•] depende de k_{eff}. Se pueden abordar dos casos, dependiendo de la magnitud de k_t en comparación con $k_b(\phi - 1)$. En el límite en el que $k_t >> k_b(\phi - 1)$, domina la terminación y la Ecuación (37.126) se convierte en

$$\lim_{k_t >> k_b(\phi-1)} [\mathrm{R}\bullet] = \frac{\Gamma}{k_t}(1 - e^{-k_t t}) \tag{37.127}$$

La Ecuación (37.127) muestra que en este límite la concentración radical alcanzará un valor límite de Γ/k_t a $t = \infty$. La interpretación de este comportamiento límite es que la [R•] nunca llegará a ser suficientemente grande para soportar la ramificación y no ocurrirá una explosión. El segundo límite ocurre cuando $k_b(\phi - 1) >> k_t$ y domina la ramificación. En este límite, la Ecuación (37.126) se convierte en

$$\lim_{k_b(\phi-1) >> k_t} [\mathrm{R}\bullet] = \frac{\Gamma}{k_b(\phi - 1)}(e^{k_b(\phi-1)t} - 1) \tag{37.128}$$

La Ecuación (37.128) muestra que [R•] aumentará exponencialmente correspondiendo a una explosión. Este mecanismo simple ilustra la importancia de una propagación/ramificación eficiente para provocar las explosiones en las reacciones de ramificación en cadena.

37.8 Fotoquímica

Los procesos fotoquímicos implican la iniciación de una reacción química a través de la absorción de un fotón por un átomo o molécula. En estas reacciones, los fotones se pueden concebir como reactantes y la iniciación de la reacción ocurre cuando se absorbe el fotón. Las reacciones fotoquímicas son importantes en una amplia variedad de áreas. El evento más importante de la visión implica la absorción de un fotón por el pigmento visual rodopsina. La fotosíntesis implica la conversión de la energía lumínica en energía química por las plantas y bacterias. Finalmente, en la atmósfera tienen lugar numerosas reacciones fotoquímicas (por ejemplo, la producción y descomposición de ozono) que son críticas para la vida en la Tierra. Como se ilustra en estos ejemplos, las reacciones fotoquímicas son un área extremadamente importante de la Química, y se exploran en esta sección.

37.8.1 Procesos fotoquímicos

Cuando una molécula absorbe un fotón de luz, la energía contenida en el fotón se transfiere a la molécula. La cantidad de energía contenida en un fotón está dada por la ecuación de Planck:

$$E_{fotón} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \tag{37.129}$$

En la Ecuación (37.129), h es la constante de Planck (6.626×10^{-34} J s), c es la velocidad de la luz en el vacío (3.00×10^8 m s^{-1}), ν es la frecuencia de la luz y λ es la longitud de onda correspondiente. Un mol de fotones se denomina Einstein y la energía contenida en un einstein de fotones es el número de Avogadro veces $E_{fotón}$. La intensidad de la luz se establece generalmente como energía por unidad de área por unidad de tiempo. Como un julio por segundo es un watio, una unidad típica de intensidad es W cm^{-2}.

El proceso fotoquímico más simple es la absorción de un fotón por un reactante, resultando la formación de producto:

$$\mathrm{A} \xrightarrow{h\nu} \mathrm{P} \tag{37.130}$$

La velocidad de fotoexcitación del reactante está dada por

$$Velocidad = -\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = \frac{I_{abs}1000}{l} \tag{37.131}$$

En la Ecuación (37.131), I_{abs} es la intensidad de la luz absorbida en unidades de Einstein cm^{-2} s^{-1}, l es la longitud del camino en la muestra en centímetros, y 1000 representa la conversión de centímetros cúbicos a litros, de forma que la velocidad tenga las unidades apropiadas de M s^{-1}. En la Ecuación (37.131), se supone que la excitación del reactante ocurre a través de la absorción de un único fotón. De acuerdo con la ley de Beer–Lambert introducida en el Capítulo 26, la intensidad de la luz transmitida a través de una muestra (I_{trans}) está dada por

$$I_{trans} = I_0 10^{-\varepsilon l[\mathrm{A}]} \tag{37.132}$$

donde I_0 es la intensidad de la radiación incidente, ε es la **absortividad molar** de la especie A, y [A] es la concentración de reactante. Recordemos que la absortividad molar varía con la longitud de onda de la excitación. Como $I_{abs} = I_0 - I_{trans}$,

$$I_{abs} = I_0(1 - 10^{-\varepsilon l[\mathrm{A}]}) \tag{37.133}$$

El desarrollo en serie del término exponencial de la Ecuación (37.133) es

$$10^{-\varepsilon l[\mathrm{A}]} = 1 - 2.303\varepsilon l[\mathrm{A}] + \frac{(2.303\varepsilon l[\mathrm{A}])^2}{2!} - \ldots \tag{37.134}$$

Si la concentración de reactante se mantiene pequeña, sólo los dos primeros términos de la Ecuación (37.134) son apreciables y la sustitución en la Ecuación (37.133) da

$$I_{abs} = I_0(2.303)\varepsilon l[\mathrm{A}] \tag{37.135}$$

La sustitución de la Ecuación (37.135) en la expresión de velocidad para la fotoexcitación de reactante de la Ecuación (37.131) y la integración da lugar a la expresión siguiente para [A]:

$$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 e^{-I_0(2303)\varepsilon t} = [\mathrm{A}]_0 e^{-kt} \tag{37.136}$$

La Ecuación (37.136) muestra que la absorción de la luz produce un decaimiento de la concentración de reactante consistente con un comportamiento cinético de primer orden. La mayoría de las reacciones fotoquímicas son de primer orden en la concentración de reactante de y, por tanto, siguen la Ecuación (37.136). A veces es más útil discutir los procesos fotoquímicos con respecto al número de moléculas como alternativa a la concentración. Este es precisamente el límite que se encuentra cuando se considera la **fotoquímica** de las moléculas individuales como presentaremos más tarde. En este caso, la Ecuación (37.131) se convierte en

$$-\frac{d\mathrm{A}}{dt} = I_0 \frac{2303\varepsilon}{N_A} \mathrm{A} \tag{37.137}$$

donde A representa el número de moléculas de reactante y N_A es el número de Avogadro. Integrando la Ecuación (37.137), obtenemos

$$\mathrm{A} = \mathrm{A}_0 e^{-I_0(2303\varepsilon/N_A)t} = \mathrm{A}_0 e^{-I_0\sigma_A t} \tag{37.138}$$

donde σ_A se conoce como **sección eficaz de absorción**, y la constante de velocidad para la excitación, k_a, es igual a $I_0\sigma_A$ con I_0 en unidades de fotones por cm^{-2} s^{-1}.

Como se discute en el Capítulo 26, la absorción de la luz puede darse cuando la energía del fotón es igual a la diferencia de energía entre dos estados de energía de la molécula. Un esquema del proceso que ocurre tras la absorción del fotón en una transición entre niveles de energía electrónica (o "transición electrónica") está dada en la Figura 37.14. Tales diagramas se refieren como **diagramas de Jablonski** en honor a Aleksander Jablonski, un físico polaco que desarrolló estos diagramas describiendo los procesos cinéticos iniciados por las transiciones electrónicas. En un diagrama de Jablonski, el eje vertical representa la energía creciente. Los estados electrónicos descritos son el estado fundamental singlete, S_0, primer singlete excitado, S_1, y triplete, T_1. En los estados singletes, los electrones tienen espines apareados, de forma que la multiplicidad de espín es uno (es decir, un "singlete") y en el estado

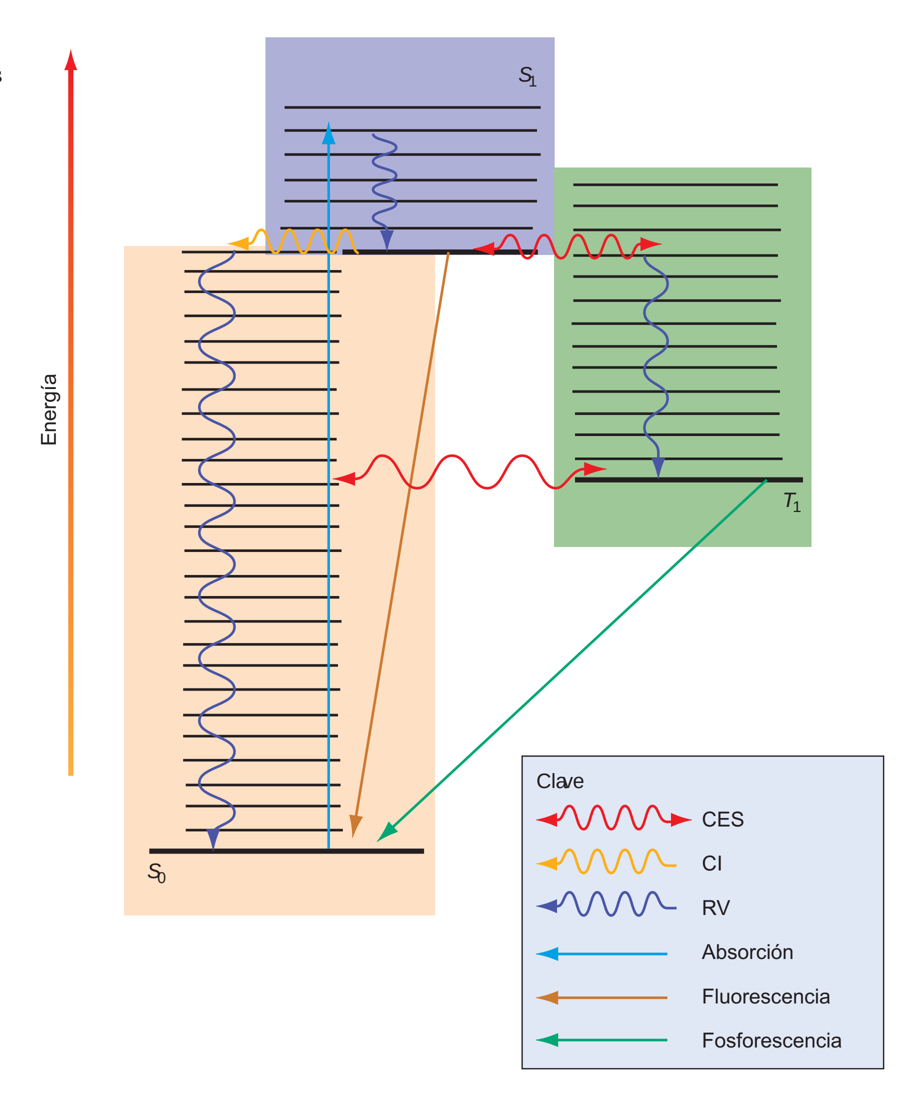


FIGURA 37.14
Diagrama de Jablonski que describe varios procesos fotofísicos, donde S_0 es el estado electrónico singlete fundamental, S_1 es el primer estado singlete excitado, y T_1 es el primer estado excitado triplete. Los procesos radiativos se indican mediante una línea recta. Los procesos no radiativos cruce entre sistemas (CES), conversión interna (CI), y relajación vibracional (RV) se indican mediante líneas onduladas.

triplete tiene dos electrones desapareados, de forma que la multiplicidad de espín es tres (un "triplete"). El subíndice indica el orden de energía de los estados. Como los tripletes generalmente se forman por excitación electrónica, el estado triplete más bajo se etiqueta con T_1 para distinguirlo del T_0 (la configuración de espín de energía más baja del oxígeno molecular es un triplete, una famosa excepción a esta generalidad). Finalmente, el nivel vibracional más bajo de cada estado electrónico está indicado mediante las líneas horizontales más oscuras, con los niveles vibracionales más elevados indicados por las líneas horizontales más finas. Además, existe un conjunto de estados rotacionales para cada nivel vibracional; sin embargo, los niveles de energía rotacional se han suprimido por claridad en la Figura 37.14.

Las líneas onduladas de la Figura 37.14 representan una variedad de procesos que acoplan los estados electrónicos. Estos procesos, incluyendo la absorción de luz y subsecuente relajación energética a lo largo del camino de reacción, se denominan **procesos fotofísicos** porque la estructura de la molécula permanece inalterada. De hecho, muchos procesos de interés en "fotoquímica" no implican para nada transformaciones fotoquímicas de los reactantes, sino que en lugar de ello son de naturaleza fotofísica. La absorción de la luz disminuye la población del estado singlete de energía más baja, S_0, lo que se refiere como agotamiento. En correspondencia, la población del primer estado excitado singlete, S_1, aumenta. La transición de absorción descrita en la Figura 37.14 es a un nivel vibracional elevado en S_1, con la probabilidad de transición a un nivel de vibración específico determinada por el factor de Franck-Condon (Capítulo 26) entre los niveles vibracionales de energía más baja de S_0 y los estados vibracionales de S_1.

Tras poblar S_1, tiene lugar el equilibrio térmico de la energía vibracional, un proceso referido como relajación vibracional, que es extremadamente rápido (~100 fs), y cuando se completa, la población de los estados vibracionales de S_1 estará gobernada por la distribución de Boltzmann. Se supone que el espaciado de los niveles de energía vibracional es suficientemente grande de forma que el nivel vibracional más bajo de S_1 está poblado en una extensión significativa después del equilibrio. El decaimiento de S_1 origina una repoblación de S_0 que puede ocurrir a través de tres caminos:

1. *Camino 1*: pérdida del exceso de energía electrónica a través de la emisión de un fotón. Tales procesos se refieren como **transiciones radiativas.** El proceso en el que se emiten fotones en las transiciones radiativas entre S_1 y S_0 se denomina **fluorescencia.** Este proceso es equivalente al proceso de emisión espontánea discutido en la Sección 19.2.
2. *Camino 2*: **cruzce entre sistemas** (CES en la Figura 37.14) produciendo la población de T_1. Este proceso implica un cambio en el estado de espín, un proceso que está prohibido por la Mecánica Cuántica. Como tal, el cruce intersistemas es significativamente más lento que la relajación vibracional, pero es competitivo con la fluoresencia en sistemas en los que el estado triplete está poblado en una extensión significativa. Siguiendo al cruce entre sistemas, ocurre la relajación vibracional en el conjunto vibracional triplete, resultando la población del nivel vibracional de energía más baja. A partir de ese nivel, puede ocurrir una segunda transición radiativa en la que se puebla S_0 y el exceso de energía se libera como un fotón. Este proceso se denomina **fosforescencia.** Como la transición T_1–S_0 implica también un cambio de espín, está también prohibida por las reglas de selección de espín. Por tanto, la velocidad de este proceso es lenta y la fosforescencia ocurre en una escala de tiempo larga (~10^{-6} s a segundos) comparada con la fluoresencia (~10^{-9} s).
3. *Camino 3*: en lugar de sufrir una transición radiativa, puede ocurrir el decaimiento desde S_1 a un nivel vibracional elevado de S_0 seguido por una rápida relajación vibracional. Este proceso se refiere como **conversión interna** o decaimiento no radiativo. Un decaimiento no radiativo puede ocurrir también a través del estado triplete por cruce con el S_0 seguido por la relajación vibracional.

Desde el punto de vista de la cinética, la absorción de luz y el proceso de relajación subsecuente se puede ver como una colección de reacciones con las velocidades correspondientes. La Figura 37.15 presenta una versión modificada del diagrama de Jablonski que caracteriza es-

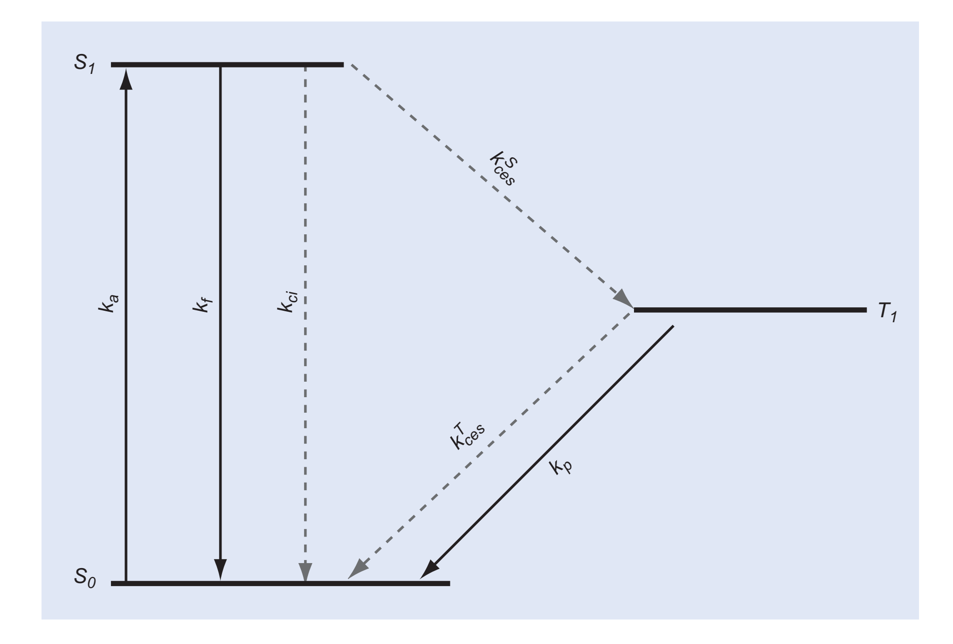


FIGURA 37.15
Descripción cinética de procesos fotofísicos. Se indican las constantes de velocidad para la absorción (k_a), fluorescencia (k_f), conversión interna (k_{ci}), cruce entre sistemas desde S_1 a T_1 (k^S_{ces}), cruce entre sistemas desde T_1 a S_0 (k^T_{isc}) y fosforescencia (k_p).

TABLA 37.1

Reacciones fotofísicas y las correspondientes expresiones de velocidad

Proceso	Reacción	Velocidad
Absorción/excitación	$S_0 + h\nu \longrightarrow S_1$	$k_a[S_0]$ $(k_a = I_0\sigma_A)$
Fluorescencia	$S_1 \longrightarrow S_0 + h\nu$	$k_f[S_1]$
Conversión interna	$S_1 \longrightarrow S_0$	$k_{ci}[S_1]$
Cruce entre sistemas	$S_1 \longrightarrow T_1$	$k_{ces}^S[S_1]$
Fosforescencia	$T_1 \longrightarrow S_0 + h\nu$	$k_p[T_1]$
Cruce entre sistemas	$T_1 \longrightarrow S_0$	$k_{ces}^T[T_1]$

tos procesos y sus correspondientes constantes de velocidad. Los procesos individuales, reacciones y notación de las velocidades de reacción se proporcionan en la Tabla 37.1.

37.8.2 Fluorescencia y extinción de la fluorescencia

Los procesos fotofísicos indicados en la Tabla 37.1 están presentes en cualquier sistema molecular. Para estudiar los tiempos de vida de los estados excitados, se introduce otro proceso fotofísico: la **extinción colisional**. En este proceso, ocurre una colisión entre una especie, Q, y una molécula que está en un estado electrónico excitado. El resultado de la colisión es la extracción de la energía de la molécula que acompaña a la covnersión de la molécula de S_1 a S_0:

$$S_1 + Q \xrightarrow{k_q} S_0 + Q \tag{37.139}$$

La expresión de la velocidad de este proceso es

$$R_q = k_q[S_1][Q] \tag{37.140}$$

Estudiando la velocidad de la extinción por colisiones en función de [Q], es posible determinar k_f. Para demostrar este procedimiento, comenzamos reconociendo que en el esquema cinético ilustrado en la Figura 37.15, S_1 se puede considerar como una especie intermedia. Con iluminación constante, la concentración de este intermedio no cambia. Por tanto, podemos escribir la expresión de velocidad diferencial para S_1 y aplicar la aproximación del estado estacionario:

$$\frac{d[S_1]}{dt} = 0 = k_a[S_0] - k_f[S_1] - k_{ci}[S_1] - k_{ces}^S[S_1] - k_q[S_1][Q] \tag{37.141}$$

El **tiempo de vida media de fluoresencia,** τ_f, se define como

$$\frac{1}{\tau_f} = k_f + k_{ci} + k_{ces}^S + k_q[Q] \tag{37.142}$$

Usando esta definición de τ_f, la Ecuación (37.141) es

$$\frac{d[S_1]}{dt} = 0 = k_a[S_0] - \frac{[S_1]}{\tau_f} \tag{37.143}$$

La Ecuación (37.143) se resuelve fácilmente para $[S_1]$:

$$[S_1] = k_a[S_0]\tau_f \tag{37.144}$$

La intensidad de la fluorescencia, I_f, depende de la velocidad de la fluorescencia dada por

$$I_f = k_f[S_1] \tag{37.145}$$

Sustituyendo la Ecuación (37.144) en la Ecuación (37.145) resulta

$$I_f = k_a[S_0]k_f\tau_f \tag{37.146}$$

La inspección de los dos últimos factores de la Ecuación (37.146) ilustra la relación siguiente:

$$k_f \tau_f = \frac{k_f}{k_f + k_{ci} + k_{ces}^S + k_q[\text{Q}]} = \Phi_f \tag{37.147}$$

El producto de la constante de velocidad de fluorescencia por el tiempo de vida media de fluorescencia es equivalente a la constante de velocidad radiativa dividida por la suma de las constantes de velocidad de todos los procesos que dan lugar a decaimiento de S_1. En efecto, el decaimiento de S_1 se puede ver como una reacción de ramificación, y la ratio de las constantes de velocidad contenidas en la Ecuación (37.147) se pueden reescribir como el rendimiento cuántico de fluorescencia, Φ_f, similar a la definición de rendimiento de reacción proporcionado en la Sección 36.8. El rendimiento cuántico de fluorescencia se define también como el número de fotones emitidos como fluorescencia dividido por el número de fotones absorbidos. La comparación de esta definición con la Ecuación (37.147) muestra que el rendimiento cuántico de fluorescencia será grande para moléculas en las que k_f es significativamente mayor que las otras constantes de velocidad correspondientes al decaimiento de S_1. Invirtiendo la Ecuación (37.146) y usando la definición de τ_f, se obtiene la expresión siguiente:

$$\frac{1}{I_f} = \frac{1}{k_a[\text{S}_0]}\left(1 + \frac{k_{ci} + k_{ces}^S}{k_f}\right) + \frac{k_q[\text{Q}]}{k_a[\text{S}_0]k_f} \tag{37.148}$$

En los experimentos de extinción de fluorescencia, la intensidad de fluorescencia se mide en función de [Q]. Las medidas generalmente se llevan a cabo con referencia a la intensidad de fluorescencia observada en ausencia del extinguidor, I_f^0, de forma que

$$\frac{I_f^0}{I_f} = 1 + \frac{k_q}{k_f}[Q] \tag{37.149}$$

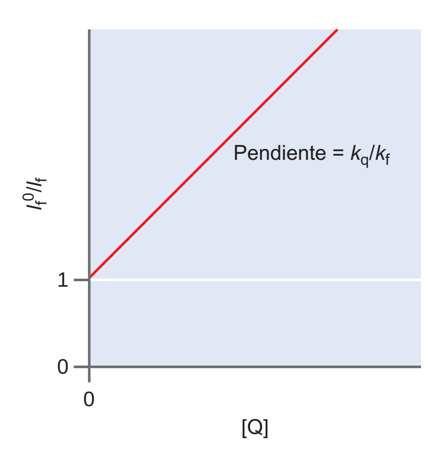


FIGURA 37.16
Gráfica de Stern–Volmer. La intendidad de fluorescencia en función de la concentración de extinguidor se representa en relación a la intensidad en ausencia de extinguidor. La pendiente de la línea proporciona una medida de la constante de velocidad de extinción relativa a la constante de velocidad de fluorescencia.

La Ecuación (37.149) revela que una gráfica de la ratio de la intensidad de fluorescencia en función de [Q] dará una recta, con pendiente igual a k_q/k_f. Tales gráficas se denominan **gráficas de Stern–Volmer**, un ejemplo de las cuales se muestra en la Figura 37.16.

37.8.3 Medida de τ_f

En el desarrollo presentado en la subsección precedente, se supuso que el sistema de interés se sometió a irradiación continua, de forma que se podía aplicar la aproximación del estado estacionario a $[\text{S}_1]$. Sin embargo, a menudo es más conveniente fotoexcitar al sistema con una temporalmente corta llamarada de fotones, o pulso de luz. Si la duración temporal del pulso es corta comparada con la velocidad de decaimiento de S_1, el decaimiento de este estado se puede medir directamente controlando la intensidad de fluorescencia en función del tiempo. Se pueden producir pulsos ópticos tan cortos como 4 fs (4×10^{-15} s) que proporcionan excitación en una escala de tiempo que es significativamente más corta que el tiempo de decaimiento de S_1.

Después de la excitacón por un pulso óptico temporal corto, la concentración de moléculas de $[\text{S}_1]$ será finita. Además, la constante de velocidad de excitación es cero porque $I_0 = 0$; por tanto, la expresión de velocidad diferencial de S_1 es

$$\frac{d[\text{S}_1]}{dt} = -k_f[\text{S}_1] - k_{ci}[\text{S}_1] - k_{ces}^S[\text{S}_1] - k_q[\text{Q}][\text{S}_1]$$

$$\frac{d[\text{S}_1]}{dt} = -\frac{[\text{S}_1]}{\tau_f} \tag{37.150}$$

La Ecuación (37.150) se puede resolver para $[\text{S}_1]$ resultando

$$[\text{S}_1] = [\text{S}_1]_0 e^{-t/\tau_f} \tag{37.151}$$

Como la intensidad de fluorescencia es linealmente proporcional a $[\text{S}_1]$ por la Ecuación (37.145), la Ecuación (37.151) predice que la intensidad de fluorescencia sufrirá un decaimiento exponencial con constante de tiempo τ_f. En el límite en que $k_f >> k_{ic}$ y $k_f >> k^S_{isc}$, τ_f se pueden aproximar como sigue:

$$\lim_{k_f \gg k_{ci}, k^S_{ces}} \tau_f = \frac{1}{k_f + k_q[\text{Q}]} \tag{37.152}$$

En este límite, la medida del tiempo de vida de fluorescencia a una concentración de extinguidor conocida combinada con la pendiente de una gráfica de Stern–Volmer es suficiente para determinar unívocamente k_f y k_q. Tomando la recíproca de la Ecuación (37.152), obtenemos

$$\frac{1}{\tau_f} = k_f + k_q[\text{Q}] \tag{37.153}$$

La Ecuación (37.153) muestra que una gráfica de $(\tau_f)^{-1}$ frente a [Q] dará lugar a una línea recta que intercepta en y igual a k_f y de pendiente igual a k_q.

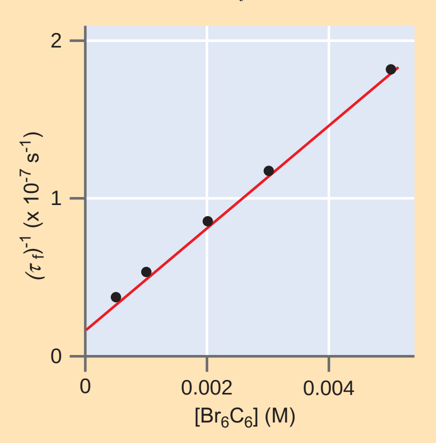
PROBLEMA EJEMPLO 37.4

Thomaz y Stevens (en *Molecular Luminescence,* Lim, 1969) estudiaron la extinción de fluorescencia del pireno en disolución. Usando la siguiente información, determine k_f y k_q para el pireno en presencia del extinguidor Br_6C_6.

$[Br_6C_6]$ (M)	T_f(s)
0.0005	2.66×10^{-7}
0.001	1.87×10^{-7}
0.002	1.17×10^{-7}
0.003	8.50×10^{-8}
0.005	5.51×10^{-8}

Solución

Usando la Ecuación (37.153), la gráfica de $(\tau_f)^{-1}$ frente a [Q] para este sistema es:



El mejor ajuste de los datos a una recta corresponde a una pendiente de 3.00×10^9 s^{-1}, que es igual a k_q por la Ecuación (37.153) ordenada en el origen 1.98×10^6 s^{-1}, que es igual a k_f.

37.8.4 Fluorescencia de una única molécula

La Ecuación (37.151) describe cómo evoluciona la población de moléculas en S_1 en función del tiempo, y se predice que la intensidad de fluorescencia mostrará un decaimiento exponencial. Este comportamiento predicho es para una colección, o conjunto, de moléculas; sin

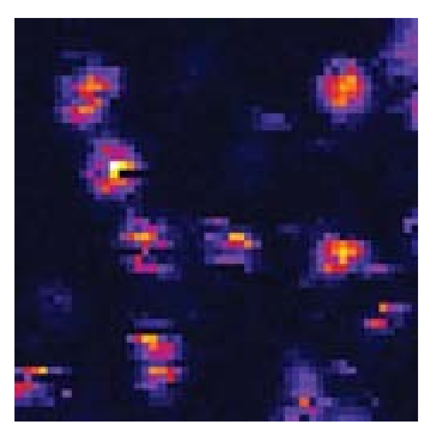


FIGURA 37.17
Imagen al microscopio de una molécula del colorante rodamina B sobre vidrio. La imagen se obtuvo usando un microscopio de barrido confocal y los puntos brillantes de la imagen corresponden a fluorescencia molecular. La dimensión de la imagen es = μm por 5 μm.

embargo, las recientes técnicas espectroscópicas y los avances en la detección de luz permiten la detección de la fluorescencia de una única molécula. La Figura 37.17 presenta una imagen de moléculas individuales obtenidas usando un microscopio confocal de barrido. En un microscopio confocal, la fuente de excitación y la imagen están a idénticas distancias focales, de forma que se puede rechazar la fluoresencia de un área de muestra no directamente focalizada. Usando esta técnica en combincación con la excitación láser y detectores eficientes, es posible observar la fluorescencia de una única molécula. En la Figura 37.17, los rasgos brillantes representan la fluorescencia de moléculas individuales. La dimensión espacial de estos rasgos se determina por el diámetro del haz de luz en la muestra (~300 nm).

¿Qué apariencia tiene la fluorescencia de una molécula única en función del tiempo? En lugar de que una población de moléculas de S_1 sea responsable de la emisión, se deduce la fluoresencia derivada de una única molécula. La Figura 37.18 presenta la intensidad de fluorescencia observada de una única molécula con fotoexcitación continua. Se observa la fluorescencia tras la conexión del campo de la luz, y los ciclos de la molécula entre S_0 y S_1 debidos a la fotoexcitación y subsecuente relajación vía fluorescencia. Este régimen de intensidad de fluorescencia constante continúa hasta una parada abrupta de la fluorescencia. En este punto, tiene lugar la despoblación del estado S_1 y la producción de T_1 o algún otro estado de la molécula que no fluorece. Eventualmente, se observa de nuevo la fluorescencia a tiempos posteriores, correspondiendo a la recuperación temporal de S_0 por relajación de estos otros estados, con la excitación resultante de la repoblación de S_1 seguida por fluorescencia. Este patrón continúa hasta que ocurre un evento catastrófico en el que se pierde la integridad estructural de las moléculas. Este evento catastrófico se refiere como fotodestrucción, y produce una conversión fotoquímica irreversible de la molécula a otra especie no emisiva.

Claramente, el comportamiento fluorescente observado en la Figura 37.18 es muy diferente del comportamiento predicho para un conjunto de moléculas. El interés usual de este campo implica la aplicación de técnicas de moléculas individuales para elucidar el comportamiento que no se refleja en el conjunto. Tales estudios son extremadamente útiles para aislar la dinámica molecular de un conjunto de moléculas que tienen un comportamiento inherentemente inhomogéneo. Además, las moléculas se pueden estudiar aisladas del medio, lo que proporciona una ventana a la conexión entre el comportamiento molecular y el del conjunto.

37.8.5 Procesos fotoquímicos

Como discutimos anteriormente, los procesos fotoquímicos difieren de los procesos fotofísicos en que la absorción de un fotón acaba en una transformación química del reactante. Para un proceso fotoquímico que ocurre a través del primer estado singlete

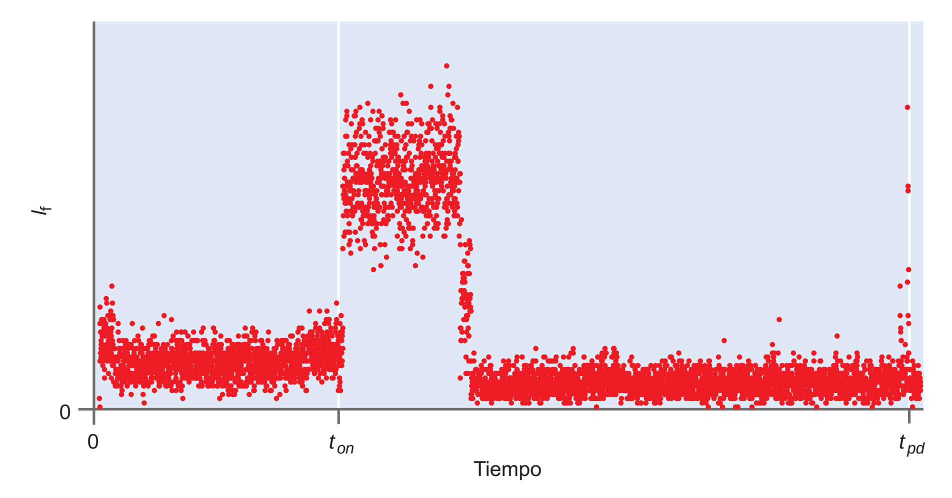


FIGURA 37.18
Fluorescencia de una molécula del colorante rodamina B. La iluminación constante de una molécula se efectúa al tiempo t_{on} produciendo fluorescencia, I_f. La fluorescencia continúa hasta que la desexcitación del estado S_1 produce la población de un estado no fluorescente. Al final del eje del tiempo, se observa un breve periodo de fluorescencia, correspondiente al decaimiento del estado no fluorescente para poblar S_0 seguido de la fotoexcitación que puebla S_1 y produce la fluorescencia. Sin embargo, este segundo periodo de fluorescencia finaliza abruptamente debido a la fotodestrucción de la molécula, como se evidencia por la ausencia de fluorescencia después del decaimiento (t_{pd}).

excitado, S_1, una reacción fotoquímica se puede ver cinéticamente como otra rama de la reacción produciendo un decaimiento de S_1. La expresión correspondiente de la velocidad que corresponde a una rama de la reacción fotoquímica es

$$R_{fotoquim.} = k_{foto}^{S} [S_1] \tag{37.154}$$

donde k_{foto} es la constante de velocidad de la reacción fotoquímica. Para los procesos fotoquímicos que ocurren a través de T_1, se puede construir una expresión de velocidad similar a la Ecuación (37.154) como sigue:

$$R_{fotoquim.} = k_{foto}^{T} [T_1] \tag{37.155}$$

La absorción de un fotón también puede proporcionar suficiente energía para iniciar una reacción química. Sin embargo, dado el rango de procesos fotofísicos que ocurren, la absorción de un fotón no es suficiente para garantizar que ocurra una reacción fotoquímica. La extensión del proceso fotoquímico se cuantifica por el **rendimiento cuántico,** ϕ, que se define como el número de moléculas de reactante consumidas en los procesos fotoquímicos por fotón absorbido. El rendimiento cuántico global puede ser mayor que uno, como demuestra la descomposición fotoiniciada de HI que procede por el siguiente mecanismo:

$$\mathrm{HI} + h\nu \longrightarrow \mathrm{H}\bullet + \mathrm{I}\bullet \tag{37.156}$$

$$\mathrm{H}\bullet + \mathrm{HI} \longrightarrow \mathrm{H_2} + \mathrm{I}\bullet \tag{37.157}$$

$$\mathrm{I}\bullet + \mathrm{I}\bullet \longrightarrow \mathrm{I_2} \tag{37.158}$$

En este mecanismo, la absorción de un fotón acaba en la transformación de dos moléculas de HI de forma que $\phi = 2$. En general, el rendimiento cuántico global se puede determinar experimentalmente comparando las moléculas de reactante perdidas con el número de fotones absorbidos, como se ilustra en el Problema Ejemplo 37.5.

PROBLEMA EJEMPLO 37.5

El reactante 1,3 ciclohexadieno se puede convertir fotoquímicamente en *cis*-hexatrieno. En un experimento, 2.5 mmol de ciclohexadieno se convierten en *cis*-hexatrieno cuando se irradia con 100 W de luz de 280 nm durante 27 s. Toda la luz es absorbida por la muestra. ¿Cuál es el rendimiento cuántico global de este proceso fotoquímico?

Solución

Primero, la energía total absorbida por la muestra, E_{abs}, es

$$E_{abs} = (potencia)\Delta t = (100\ \mathrm{J\,s^{-1}})(27\ \mathrm{s}) = 2.7\times10^{3}\ \mathrm{J}$$

A continuación, la energía del fotón a 280 nm es

$$E_{fot} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626\times10^{-34}\ \mathrm{J\,s})(3\times10^{8}\ \mathrm{m\,s^{-1}})}{2.80\times10^{-7}\ \mathrm{m}} = 7.10\times10^{-19}\ \mathrm{J}$$

El número total de fotones absorbidos por la muestra es, por tanto,

$$\frac{E_{abs}}{E_{fot}} = \frac{2.7\times10^{3}\ \mathrm{J}}{7.10\times10^{-19}\ \mathrm{J\ fotón^{-1}}} = 3.80\times10^{21}\ \text{fotones}$$

Dividiendo este resultado por el número de Avogadro resultan 6.31×10^{-3} Einsteins o moles de fotones. Por tanto, el rendimiento cuántico global es

$$\phi = \frac{moles_{react}}{moles_{fotón}} = \frac{2.50\times10^{-3}\ \mathrm{mol}}{6.31\times10^{-3}\ \mathrm{mol}} = 0.396 \approx 0.4$$

Para lecturas adicionales

CRC Handbook of Photochemistry and Photophysics. CRC Press, Boca Raton, FL, 1990.

Eyring, H., S. H. Lin, and S. M. Lin, *Basic Chemical Kinetics*. Wiley, New York, 1980.

Pannetier, G., and P. Souchay, *Chemical Kinetics*. Elsevier, Amsterdam, 1967.

Hammes, G. G., *Thermodynamics and Kinetics for the Biological Sciences*. Wiley, New York, 2000.

Fersht, A., *Enzyme Structure and Mechanism*. W. H. Freeman, New York, 1985.

Fersht, A., *Structure and Mechanism in Protein Science*. W. H. Freeman, New York, 1999.

Laidler, K. J., *Chemical Kinetics*. Harper & Row, New York, 1987.

Robinson, P. J., and K. A. Holbrook. *Unimolecular Reactions*. Wiley, New York, 1972.

Turro, N. J., *Modern Molecular Photochemistry*. Benjamin Cummings, Menlo Park, CA, 1978.

Simons, J. P., *Photochemistry and Spectroscopy*. Wiley, New York, 1971.

Lim, E. G., *Molecular Luminescence*. Benjamin Cummings, Menlo Park, CA, 1969.

Noggle, J. H., *Physical Chemistry*. HarperCollins, New York, 1996.

Vocabulario

absortividad molar
aproximación de preequilibrio
catalizador
catalizador homogéneo
catalizador heterogéneo
cobertura fraccionaria
complejo substrato-catalizador
constante de composición
constante de Michaelis
conversión interna
cruce entre sistemas
diagrama de Jablonski
ecuación de Lineweaver–Burk
enzimas
extinción colisional
etapa de ionización
etapa de propagación
etapa de terminación
fisisorción
fluorescencia
fosforescencia
fotoquímica
inhibidor competitivo
intermedio de reacción
isoterma de adsorción
isoterma de Langmuir
ley de velocidad de Michaelis–Menten
mecanismo de Lindemann
mecanismo de Michaelis–Menten
mecanismo de reacción
modelo de Langmuir
número de vuelco
número estequiométrico
polímero
polimerización radical
proceso fotofísico
quimisorción
radical
reacción compleja
reacción de ramificación
reacción simple
reacciones unimoleculares
reactante activado
rendimiento cuántico
representación de Lineweaver–Burk
representaciones de Stern–Volmer
representación recíproca
sección eficaz de absorción
tiempo de vida media de fluorescencia
transiciones radiativas

Cuestiones sobre conceptos

C37.1 ¿Cómo difiere una reacción simple de una reacción compleja?

C37.2 Para que un mecanismo de reacción se considere correcto, ¿qué propiedad debe mostrar?

C37.3 ¿Qué es un intermedio de reacción? ¿Puede estar presente un intermedio en la ley de velocidad de la reacción global?

C37.4 ¿Cuál es la aproximación de preequilibrio y en qué condiciones se considera válida?

C37.5 ¿Cuál es la principal suposición del mecanismo de Lindemann para las reacciones unimoleculares?

C37.6 ¿Cómo se define un catalizador y cómo incrementan tales especies la velocidad de reacción?

C37.7 ¿Qué es una enzima? ¿Cuál es el mecanismo general que describe la catálisis enzimática?

C37.8 ¿Cuál es la ley de velocidad de Michaelis–Menten? ¿Cuál es la velocidad de reacción máxima de esta ley?

C37.9 ¿Cómo se modifica el esquema de enzima estándar para incorporar la inhibición competitiva? ¿Qué gráfica se usa para establecer la inhibición competitiva y para determinar los parámetros cinéticos asociados a la inhibición?

C37.10 ¿Cuál es la diferencia entre un catalizador homogéneo y uno heterogéneo?

C37.11 ¿Cuáles son las suposiciones inherentes al modelo de Langmuir de adsorción superficial?

C**37.12** ¿Qué es un radical? ¿Qué etapas elementales están implicadas en un mecanismo de reacción que implica radicales?

C37.13 ¿De qué forma son similares las reacciones de polimerización a las reacciones radicales en general?

C37.14 ¿Qué es fotoquímica? ¿Cómo se calcula la energía de un fotón?

C37.15 ¿Qué camino de reacción de despoblación tiene lugar desde el primer estado excitado singlete? ¿Y para el primer estado excitado triplete?

C37.16 ¿Cuál es la variación esperada del tiempo de vida media del estado excitado con una concentración de extinguidor en una gráfica de Stern–Volmer?

Problemas

P37.1 Un mecanismo propuesto para la formación de N_2O_5 a partir de NO_2 y O_3 es

$$NO_2 + O_3 \xrightarrow{k_1} NO_3 + O_2$$

$$NO_2 + NO_3 + M \xrightarrow{k_2} N_2O_5 + M$$

Determine la expresión de la ley de velocidad para la producción de N_2O_5 para este mecanismo.

P37.2 El mecanismo de Rice-Herzfeld para la descomposición térmica de acetaldehído (CH_3CO) es

$$CH_3CHO \xrightarrow{k_1} CH_3\bullet + CHO\bullet$$

$$CH_3\bullet + CH_3CHO \xrightarrow{k_2} CH_4 + CH_2CHO\bullet$$

$$CH_2CHO\bullet \xrightarrow{k_3} CO + CH_3\bullet$$

$$CH_3\bullet + CH_3\bullet \xrightarrow{k_4} C_2H_6$$

Usando la aproximación del estado estacionario, determine la velocidad de formación de metano (CH_4).

P37.3 Considere el siguiente mecanismo de descomposición térmica del ozono:

$$O_3 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} O_2 + O$$

$$O_3 + O \xrightarrow{k_2} 2O_2$$

a. Deduzca la expresión de la ley de velocidad para la pérdida de O_3.

b. En qué condiciones la expresión de la ley de velocidad de la descomposición de O_3 es de primer orden con respecto a O_3?

P37.4 La reacción hidrógeno-bromo corresponde a la producción de HBr a partir de H_2 y Br_2 como sigue: $H_2 + Br_2 \rightleftarrows 2HBr$. Esta reacción es famosa por su ley de velocidad compleja, determinada por Bodenstein y Lind en 1906:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + \dfrac{m[HBr]}{[Br_2]}}$$

donde k y m son constantes. Transcurrieron 13 años para que se propusiera el mecanismo correcto de esta reacción, y lo lograron simultáneamente Christiansen, Herzfeld y Polyani. El mecanismo es como sigue:

$$Br_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} 2Br\bullet$$

$$Br\bullet + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H\bullet$$

$$H\bullet + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br\bullet$$

$$HBr + H\bullet \xrightarrow{k_4} H_2 + Br\bullet$$

Construya la expresión de la ley de velocidad para la reacción hidrógeno-bromo llevando a cabo las siguientes etapas:

a. Escriba la expresión de la velocidad diferencial de [HBr].

b. Escriba las expresiones de la velocidad diferencial de [Br] y [H].

c. Como Br y H son intermedios de reacción, aplique al resultado del apartado (b) la aproximación del estado estacionario.

d. Sumando las dos ecuaciones del apartado (c) para determinar [Br] en términos de $[Br_2]$.

e. Sustituya la expresión de [Br] en la ecuación de [H] deducida en el apartado (c) y resuelva para [H].

f. Sustituya las expresiones de [Br] y [H] determinadas en el apartado (e) en la expresión de velocidad diferencial de [HBr] para deducir la expresión de la ley de velocidad de la reacción.

P37.5

a. Para la reacción hidrógeno-bromo presentada en el Problema P37.4 imagine iniciar la reacción sólo con Br_2 y H_2 presentes. Demuestre que la expresión de la ley de velocidad a $t = 0$ se reduce a

$$\left(\frac{d[HBr]}{dt}\right)_{t=0} = 2k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[H_2]_0[Br_2]_0^{1/2}$$

b. Las energías de activación para las constantes de velocidad son como sigue:

Constantes de velocidad	ΔE_a (kJ/mol)
k_1	192
k_2	0
k_5	74

¿Cuál es la energía de activación global de esta reacción?

c. ¿Cómo cambiará la velocidad de reacción si la temperatura aumenta desde 298 K hasta 400 K?

P37.6 Para la reacción $I^-(aq) + OCl^-(aq) \leftrightarrows OI^-(aq) + Cl^-(aq)$ que ocurre en disolución acuosa, se ha propuesto el siguiente mecanismo:

$$OCl^- + H_2O \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} HOCl + OH^-$$

$$I^- + HOCl \xrightarrow{k_2} HOI + Cl^-$$

$$HOI + OH^- \xrightarrow{k_3} H_2O + OI^-$$

a. Deduzca la expresión de la ley de velocidad de esta reacción basada en este mecanismo. (*Pista:* aparecerá $[OH^2]$ en la ley de velocidad.)

b. La velocidad inicial de la reacción fué establecido en función de la concentración por Chia y Connick [*J. Physical Chemistry* 63 (1959), 1518] y se obtuvieron los siguientes datos:

$[I^2]_0$ (M)	$[OCl^-]_0$ (M)	$[OH^-]_0$ (M)	Vel. inicial (M s^{-1})
2.0×10^{23}	1.5×10^{-3}	1.00	1.8×10^{-4}
4.0×10^{23}	1.5×10^{-3}	1.00	3.6×10^{-4}
2.0×10^{23}	3.0×10^{-3}	2.00	1.8×10^{-4}
4.0×10^{23}	3.0×10^{-3}	1.00	7.2×10^{-4}

¿Se deduce que la expresión de la ley de velocidad del mecanismo es consistente con estos datos?

P37.7 Usando la aproximación de preequilibrio, deduzca la expresión de la ley de velocidad para el siguiente mecanismo:

$$A_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} 2A$$

$$A + B \xrightarrow{k_2} P$$

P37.8 Considere el siguente mecanismo, que acaba en la formación de producto P:

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} C$$

$$B \xrightarrow{k_3} P$$

Si está presente una única especie A a $t = 0$, ¿cuál es la expresión de la concentración de P en función del tiempo? Puede aplicar la aproximación de equilibrio al deducir su respuesta.

P37.9 Considere la isomerización en fase gas de ciclopropano:

$$\text{ciclo-}(CH_2)_3 \longrightarrow CH_3CH{=}CH_2$$

¿Son consistentes con el mecanismo de Lindemann los siguientes datos de la constante de velocidad observada en función de la presión de ciclopropano?

P (Torr)	*k* (10^4 s^{-1})	*P* (Torr)	*k* (10^4 s^{-1})
84.1	2.98	1.37	1.30
34.0	2.82	0.569	0.857
11.0	2.23	0.170	0.486
6.07	2.00	0.120	0.392
2.89	1.54	0.067	0.303

P37.10 En la discusión del mecanismo de Lindemann, se supuso que la velocidad de activación por colisión con otra molécula de reactante, A, era la misma que en la colisión con una molécula de no reactante, M, como un gas tampón. ¿Qué ocurre si las velocidades de estos dos procesos de activación son diferentes? En este caso, el mecanismo es

$$A + M \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} A^* + M$$

$$A + A \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} A^* + A$$

$$A^* \xrightarrow{k_3} P$$

a. Demuestre que la expresión de la ley de velocidad de este mecanismo es

$$R = \frac{k_3(k_1[A][M] + k_2[A]^2)}{k_{-1}[M] + k_{-2}[A] + k_{-3}}$$

b. ¿Se reduce esta ley de velocidad a la forma esperada cuando $[M] = 0$?

P37.11 En la isomeriazación unimolecular del ciclobutano a butileno, se midieron los valores siguientes de k_{uni} en función de la presión de ciclobutano:

P_0 (Torr)	110	210	390	760
k_{uni} (s^{-1})	9.58	10.3	10.8	11.1

Suponiendo que el mecanismo de Lindemann describe precisamente esta reacción, determine k_1 y la ratio k_{21}/k_2.

P37.12 La enzima fumarasa cataliza la hidrólisis de fumarato: $\text{Fumarato} + H_2O \longrightarrow \text{L-malato}$. El número de vuelco de esta enzima es 2.5×10^3 s^{-1}, y la constante de Michaelis es 4.2×10^{-6} M. ¿Cuál es la velocidad de conversión de fumarato si la concentración inicial de enzima es 1×10^{-6} M y la concentración de fumarato es 2×10^{-4} M?

P37.13 La enzima catalasa cataliza la descomposición del peróxido de hidrógeno. Los siguientes datos se obtienen mirando la velociad de reacción en función de la concentración de substrato:

$[H_2O_2]_0$ (M)	0.001	0.002	0.005
Veloc. inicial (M s^{-1})	1.38×10^{-3}	2.67×10^{-3}	6.00×10^{-3}

La concentración de catalasa es 3.5×10^{-9} M. Use estos datos para determinar *velocidad*$_{max}$, K_m y el número de vuelco de este enzima.

P37.14 La proteína tirosina fosfatasa (PTPasa) es una clase general de enzimas que están implicadas en una variedad de enfermedades, incluyendo la diabetes y la obesidad. En un estudio de Z.-Y. Zhang y colaboradores [*J. Medicinal Chemistry* 43 (2000), 146], se usaron técnicas computacionales para identificar a los inhibidores competitivos potenciales de una PTPasa conocida como PTP1B. Se muestra la estructura de uno de los inhibidores competitivos potenciales:

Inhibidor PTP1B

La velocidad de reacción se determinó en presencia y ausencia de inhibidor, *I*, y reveló las siguientes velocidades de reacción iniciales en función de la concentración de substrato:

$[S]$ (μM)	Velocidad$_0$ (μM s^{-1}), $[I] = 0$	Velocidad$_0$ (μM s^{-1}) $[I] = 200$ μM
0.299	0.071	0.018
0.500	0.100	0.030
0.820	0.143	0.042
1.22	0.250	0.070
1.75	0.286	0.105
2.85	0.333	0.159
5.00	0.400	0.200
5.88	0.500	0.250

a. Determine K_m y $velocidad_{max}$ para PTP1B.

b. Demuestre que la inhibición es competitiva, y determine K_i.

P37.15 La velocidad de reacción se puede determinar midiendo el cambio en la rotación óptica de la muestra en función del tiempo si un reactante o producto es quiral. Esta técnica es especialmente útil para estudios cinéticos de catálisis enzimática que implica a azúcares. Por ejemplo, la enzima invertasa cataliza la hidrólisis de sacarosa, un azúcar ópticamente activo. Las velocidades de reacción inicial en función de la concentración de sacarosa son las siguientes:

[Sacarosa]$_0$ (M)	Velocidad(M s^{-1})
0.029	0.182
0.059	0.266
0.088	0.310
0.117	0.330
0.175	0.372
0.234	0.371

Use estos datos para determinar la constante de Michaelis y el número de vuelco para la invertasa.

P37.16 La enzima sintasa kinasa 3β (GSK-3β) juega un papel central en la enfermedad del Alzheimer. El principio de la enfermedad del Alzheimer está acompañado por la producción de formas altamente fosforiladas de una proteína referida como "τ". GSK-3β contribuye a la fosforilación de τ de forma que la inhibición de la actividad de esta enzima representa un camino de reacción para el desarrollo de una droga del Alzheimer. Un compuesto conocido como Ro 31-8220 es un inhibidor competitivo de GSK-3β. Se obtuvieron los siguientes datos para la velocidad de la actividad de GSK-3β en presencia y ausencia de Ro 31-8220 [A. Martinez *y col.., J. Medicinal Chemistry* 45 (2002), 1292]:

$[S]$ (MM)	*Velocidad*$_0$ (μM s^{-1}), $[I] = 0$	Velocidad$_0$ (μM s^{-1}) $[I] = 200$ μM
66.7	4.17×10^{-8}	3.33×10^{-8}
40.0	3.97×10^{-8}	2.98×10^{-8}
20.0	3.62×10^{-8}	2.38×10^{-8}
13.3	3.27×10^{-8}	1.81×10^{-8}
10.0	2.98×10^{-8}	1.39×10^{-8}
6.67	2.31×10^{-8}	1.04×10^{-8}

Determine K_m y $velocidad_{max}$ de GSK-3β y usando los datos con el inhibidor determine K_m* y K_i.

P37.17 En el mecanismo de Michaelis–Menten, se supone que la formación de producto a partir del complejo enzima-substrato es irreversible. Sin embargo, considere la siguiente versión modificada en la que la etapa formación del producto es reversible:

$$\mathrm{E + S} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{ES} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \mathrm{E + P}$$

Deduzca la expresión de la constante de Michaelis para este mecanismo en el límite en el que $[\mathrm{S}]_0 >> [\mathrm{E}]_0$.

P37.18 Determine la expresión de la ley de velocidad predicha para la siguiente reacción en cadena radical:

$$\mathrm{A_2} \xrightarrow{k_1} 2\mathrm{A}\bullet$$

$$\mathrm{A}\bullet \xrightarrow{k_2} \mathrm{B}\bullet + \mathrm{C}$$

$$\mathrm{A}\bullet + \mathrm{B}\bullet \xrightarrow{k_3} \mathrm{P}$$

$$\mathrm{A}\bullet + \mathrm{P} \xrightarrow{k_4} \mathrm{B}\bullet$$

P37.19 La reacción global de halogenación de un hidrocarburo (RH) usando Br como halógeno es $\mathrm{RH + Br_2 \longrightarrow RBr + HBr}$. Se ha propuesto el siguiente mecanismo para este proceso:

$$\mathrm{Br_2} \xrightarrow{k_1} 2\mathrm{Br}\bullet$$

$$\mathrm{Br}\bullet + \mathrm{RH} \xrightarrow{k_2} \mathrm{R}\bullet + \mathrm{HBr}$$

$$\mathrm{R}\bullet + \mathrm{Br_2} \xrightarrow{k_3} \mathrm{RBr} + \mathrm{Br}\bullet$$

$$\mathrm{Br}\bullet + \mathrm{R}\bullet \xrightarrow{k_4} \mathrm{RBr}$$

Determine la ley de velocidad predicha por este mecanismo.

P37.20 Se cree que la cloración del cloruro de vinilo, $C_2H_3Cl + Cl_2 \longrightarrow C_2H_3Cl_3$, procede por el siguiente mecanismo:

$$Cl_2 \xrightarrow{k_1} 2Cl\bullet$$
$$Cl\bullet + C_2H_3Cl \xrightarrow{k_2} C_2H_3Cl_2\bullet$$
$$C_2H_3Cl_2\bullet + Cl_2 \xrightarrow{k_3} C_2H_3Cl_3 + Cl\bullet$$
$$C_2H_3Cl_2\bullet + C_2H_3Cl_2\bullet \xrightarrow{k_4} \text{especie estable}$$

Deduzca la expresión de la ley de velocidad para la cloración del cloruro de vinilo basada en este mecanismo.

P37.21 Determine la expresión de la cobertura fraccionaria en función de la presión para el mecanismo de absorción disociativo descrito en el texto en el que la adsorción está acompañada de disociación:

$$R_2(g) + 2M(superficie) \underset{k_d}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} 2RM(superficie)$$

P37.22 La adsorción del cloruro de etilo por una muestra de carbón a 0°C medida a diferentes presiones es como sigue:

$P_{C_2H_5Cl}$ (Torr)	V_{ads} (mL)
20	3.0
50	3.8
100	4.3
200	4.7
300	4.8

Usando la isoterma de Langmuir, determine la cobertura fraccionaria a cada presión y V_m.

P37.23 Dadas las limitaciones del modelo de Langmuir, se han propuesto muchas otras isotermas de adsorción empíricas para reproducir mejor el comportamiento de adsorción observado. Una de estas isotermas empíricas es la isoterma de Temkin: $V_{adsorbido} = r \ln sP$ en la que V es el volumen de gas adsorbido, P es la presión, y r y s con constantes empíricas.

a. Dada la isoterma de Temkin, ¿qué tipo de representación se espera que dé una línea recta?

b. Use su respuesta del apartado (a) para determinar r y s para los datos incluídos en el Problema P37.22.

P37.24 Use los siguientes datos para determinar los parámetros de adsorción de Langmuir para el nitrógeno sobre mica:

V_{ads} (cm³ g⁻¹)	P (Torr)
0.494	2.1×10^{-3}
0.782	4.60×10^{-3}
1.16	1.30×10^{-2}

P37.25 Muchas reacciones de superficie requieren la adsorción de dos o más diferentes gases. Para el caso de dos gases, suponga que la adsorción de un gas simplemente limita el número de sitios disponibles para la adsorción y deduzca los expresiones de la cobertura fraccionaria de cada gas.

P37.26 Las quemaduras solares son causadas principalmente por la luz solar de la que se conoce como banda UVB, o el rango de longitudes de onda de 290 a 320 nm. La dosis mínima de radiación necesaria para crear una quemadura (eritema) se conoce como MED (dosis mínima de eritema). El MED de una persona de resistencia media para quemarse es 50 mJ cm^{-2}.

a. Determine el número de fotones de 290 nm correspondientes al MED suponiendo que se absorben todos los fotones. Repita este cálculo para los fotones de 320 nm.

b. A 20° de latitud, el flujo solar en la banda UVB en la superficie de la tierra es 1.45 mW cm^{-2}. Suponiendo que se absorben todos los fotones , ¿cuánto tiempo sería capaz de estar al sol una persona sin protección de la piel antes de adquirir una MED?

P37.27 Un probable mecanismo de la fotólisis del acetaldehído es

$$CH_3CHO + h\nu \longrightarrow CH_3\bullet + CHO\bullet$$
$$CH_3\bullet + CH_3CHO \xrightarrow{k_1} CH_4 + CH_3CO\bullet$$
$$CH_3CO\bullet \xrightarrow{k_2} CO + CH_3\bullet$$
$$CH_3\bullet + CH_3\bullet \xrightarrow{k_3} C_2H_6$$

Deduzca la expresión de la ley de velocidad para la formación de CO basada en este mecanismo.

P37.28 Si $\tau_f = 1 \times 10^{-10}$ s y $k_{ic} = 5 \times 10^8$ s^{-1}, ¿cuál es ϕ_f? Suponga que las constantes de velocidad para el cruce entre sistemas y la extinción son suficientemente pequeños para que se puedan despreciar estos procesos.

P37.29 El rendimiento cuántico para la producción de CO en la fotólisis de la acetona gaseosa es la unidad, para longitudes de onda entre 250 y 320 nm. Después de 20 min de irradiación a 313 nm, se producen 18.4 cm³ de CO (medidos a 1008 Pa y 22°C). Calcule el número de fotones absorbidos y la intensidad absorbia en J s^{-1}.

P37.30 Si el 10% de la energía de una bombilla incasdescente de 100 W está en forma de luz visible que tiene una longitud de onda media de 600 nm, ¿cuántos cuantos de luz se emiten por segundo desde la bombilla?

P37.31 Para el fenantreno, el tiempo de vida media medido para el estado triplete, τ_p, es 3.3 s, el rendimiento cuántico de fluorescencia es 0.13 en un vaso con alcohol–éter a 77 K. Suponga que no hay extinción ni conversión interna en el estado singlete. Determine k_p, k_{ces}^T y k_{ces}^S/k_r.

P37.32 En este problema investigará los parámetros implicados en una experiencia de fluorescencia de una molécula única. Específicamente, se determinará la potencia

necesaria del fotón incidente para ver una molécula única con una ratio señal ruido razonable.

a. Las moléculas del colorante rodamina se emplean típicamente en tales experimentos porque su rendimiento cuántico de fluorescencia es grande. ¿Cuál es el rendimiento cuántico de fluorescencia de la rodamina B (un colorante rodamina específico) donde $k_r = 1 \times 10^9$ s^{-1} y $k_{ic} = 1 \times 10^8$ s^{-1}? Puede ignorar el cruce entre sistemas y la extinción para deducir esta respuesta.

b. Si se selecciona con cuidado, la colección óptica y el detector para el experimento, se puede alcanzar fácilmente una eficiencia de detección del 10% . Además, un detector de ruido negro usualmente limita estos experimentos y es típico un ruido negro del orden de 10 cuentas s^{-1}. Si requerimos una ratio señal–ruido de 10:1, entonces necesitaremos detectar 100 cuentas s^{-1}. Dada la eficiencia de la detección, se requiere una velocidad de emisión total de 1000 fotones fluorescentes s^{-1}. Usando el rendimiento cuántico de fluorescencia y el coeficiente de extinción molar de la rodamina B de ~40,000 M^{-1} cm^{-1}, ¿cuál es la intensidad de la luz necesaria en este experimento, en términos de fotones cm^{-2} s^{-1}?

c. El spot de diámetro más pequeño focalizado que se puede obtener en un microscopio, usando óptica refractiva convencional, es la mitad de la longitud de onda incidente. Los estudios de la rodamina B emplean generalmente luz de 532 nm de forma que el diámetro del spot focalizado es ~270 nm. Usando este diámetro, ¿qué potencia incidente en watios se requiere en este experimento? No se sorprenda si este valor es relativamente modesto.

P37.33 Un objetivo central en el diseño de aviones es mejorar el ascenso de las alas del avión. Para asistir el diseño de alas más eficientes se llevan a cabo test en el túnel del viento, en el que se miden las presiones sobre varias partes del ala usando, generalmente, sólo unos pocos sensores de presión localizados. Recientemente, se han desarrollado pinturas sensibles a la presión para proporcionar una visión más detallada de la presión del ala. En esas pinturas, se dispersa una molécula luminiscente en una pintura permeable al oxígeno y se pinta el ala del avión. Se sitúa el ala en una superficie de sustentación y se mide la luminiscencia de la pintura. La variación de la presión de O_2 se mide controlando la intensidad de luminiscencia, con baja intensidad correspondiendo a áreas de alta presión de O_2 debido a la extinción.

a. El uso de platino octaetilporfirina (PtOEP) como sensor de oxígeno en pinturas sensibles a la presión fue descrito por Gouterman y colaboradores [*Review of Scientific Instruments* 61 (1990), 3340]. En este trabajo, se dedujeron las siguientes relaciones entre la intensidad de luminiscencia y la presión: $I_0/I = A + B(P/P_0)$, donde I_0 es la intensidad de fluorescencia a presión ambiente, P_0 e I es la intensidad de fluorescencia a una presión arbitraria P. Determine los coeficientes A y B en la expresión precedente usando la ecuación de Stern–Volmer: $k_{total} = 1/\tau_l = k_r + k_q[Q]$. En esta ecuación τ_l es el tiempo de vida de luminiscencia, k_r es la constante de velocidad luminiscente y k_q es la constante de velocidad de extinción. Además, la ratio de intensidad luminiscente es igual a la ratio del rendimiento cuántico luminiscente a presión ambiente, Φ_0, y una presión arbitraria, Φ: $\Phi_0/\Phi = I_0/I$.

b. Usando los siguientes datos de calibración de la ratio intensidad con presión observados para el PtOEP, determine A y B:

I_0/I	P/P_0	I_0/I	P/P_0
1.0	1.0	0.65	0.46
0.9	0.86	0.61	0.40
0.87	0.80	0.55	0.34
0.83	0.75	0.50	0.28
0.77	0.65	0.46	0.20
0.70	0.53	0.35	0.10

c. A presión ambiente de 1 atm, I_0 = 50,000 (unidades arbitrarias) y 40,000 en el frente y bajo las alas. El túnel de viento se conecta a una velocidad de 0.36 Mach y la intensidad de luminiscencia medida es 65,000 y 45,000 en las respectivas localizaciones. ¿Cuál es la presión diferencial entre el frente y la parte de abajo de las alas?

P37.34 La estimación del oxígeno es importante en estudios biológicos de muchos sistemas. Se midió la variación del contenido de oxígeno de los árboles de madera alburente por del Hierro y colaboradores [*J. Experimental Biology* 53 (2002), 559] controlando la intensidad de luminiscencia de $[Ru(dpp)_3]^{2+}$ inmovilizada en un gel-sol que envolvía el final de una fibra óptica implantada en el árbol. Conforme aumenta el contenido de oxígeno del árbol, se extingue la luminiscencia del complejo de rutenio. La extinción del $[Ru(dpp)_3]^{2+}$ por O_2 fué medida por Bright y colaboradores [*Applied Spectroscopy* 52 (1998), 750] y se obtuvieron los datos siguientes:

I_0/I	% O_2
3.6	12
4.8	20
7.8	47
12.2	100

a. Construya una gráfica de Stern–Volmer usando los datos suministrados en la tabla. Para $[Ru(dpp)_3]^{2+}$ $k_r = 1.77 \times 10^5$ s^{2+}, ¿cuál es k_q?

b. La comparación de la predicción de Stern–Volmer de los datos de extinción sugiere a los autores que algunas moléculas de $[Ru(dpp)_3]^{2+}$ están localizadas en entornos de gel-sol que no son igualmente accesibles a O_2. ¿Qué condujo a los autores a esta sugerencia?

Simulaciones, animaciones y problemas basados en la Web

W37.1 En este problema, se investiga el mecanismo de Lindemann para reagrupamientos unimoleculares. Los estudiantes investigarán la dependencia de la velocidad de reacción con la concentración de reactante y con las constantes de velocidad relativas de la reacción. Se explora la transformación de la ley de velocidad de segundo orden a primer orden conforme la concentración de reactante se incrementa. También se investiga la dependencia de esta transformación en las magnitudes relativas de $k_{-1}[A]$ y k_2.

W37.2 En este problema, se investiga la cinética enzimática de Michaelis–Menten, específicamente la variación de la velocidad de reacción con la concentración de substrato para tres enzimas que tienen parámetros de Michaelis–Menten significativamente diferentes. Los estudiantes investigarán cómo depende la velocidad de reacción máxima, la cinética global de K_m y el número de vuelco. Finalmente, los estudiantes calculan a mano los parámetros cinéticos de la enzima y los comparan con los resultados obtenidos en la simulación.

W37.3 En este problema, se investigan las isotermas de Langmuir para adsorción no disociativa y disociativa para una superficie. Para estos dos procesos de adsorción los estudiantes observan la dependencia de las isotermas con las constantes de velocidad de adsorción/desorción y con la presión del adsorbato.

APÉNDICE A

Suplemento de matemáticas

A.1 Trabajo con números y funciones complejas

Los números imaginarios se pueden escribir en la forma

$$z = a + ib \tag{A.1}$$

donde a y b son números reales y $i = \sqrt{-1}$. Es útil representar los números complejos en el plano complejo mostrado en la Figura A.1. Los ejes horizontal y vertical corresponden a las partes real e imaginaria de z, respectivamente.

En la representación mostrada en la Figura A.1, un número complejo corresponde a un punto del plano complejo. Nótese la similaridad al sistema de coordenadas polares. Debido a esta analogía, un número complejo se puede representar bien como un par (a,b) o por el radio vector r y el ángulo θ. En la Figura A.1, se puede ver que

$$r = \sqrt{a^2 + b^2} \quad \text{y} \quad \theta = \cos^{-1}\frac{a}{r} = \operatorname{sen}^{-1}\frac{b}{r} = \tan^{-1}\frac{b}{a} \tag{A.2}$$

Usando las relaciones entre a, b y r así como la relación de Euler $e^{i\theta} = \cos\theta + i\operatorname{sen}\theta$, un número complejo se puede representar en una de las dos formas equivalentes:

$$a + ib = r\cos\theta + r\operatorname{sen}\theta = re^{i\theta} = \sqrt{a^2 + b^2}\exp[i\tan^{-1}(b/a)] \tag{A.3}$$

Si un número complejo se representa de una forma se puede convertir fácilmente a la otra forma. Por ejemplo, expresamos el número complejo $6 - 7i$ en la forma $re^{i\theta}$. La magnitud del rado vector r está dada por $\sqrt{6^2 + 7^2} = \sqrt{85}$. La fase está dada por $\tan\theta = (-7/6)$ o $\theta = \tan^{-1}(-7/6)$. Por tanto, podemos escribir $6 - 7i$ como $\sqrt{85}\exp[i\tan^{-1}(-7/6)]$.

En un segundo ejemplo, convertimos el número complejo $2e^{i\pi/2}$, que está en la notación $re^{i\theta}$, a la notación $a + ib$. Usando la relación $e^{i\alpha} = \exp(i\alpha) = \cos\alpha + i\operatorname{sen}\alpha$, podemos escribir $2e^{i\pi/2}$ como

$$2\left(\cos\frac{\pi}{2} + i\operatorname{sen}\frac{\pi}{2}\right) = 2(0 + i) = 2i$$

El conjugado complejo de un número complejo z se designa por z^* y se obtiene cambiando el signo de i, donde quiera que aparezca en el número complejo. Por ejemplo, si $z = (3 - \sqrt{5}i)e^{i\sqrt{2}\phi}$ entonces $z^* = (3 + \sqrt{5}i)e^{-i\sqrt{2}\phi}$. La magnitud de un número complejo se define por $\sqrt{zz^*}$ y siempre es un número real. Este es el caso del ejemplo previo:

$$zz^* = (3 - \sqrt{5}i)e^{i\sqrt{2}\phi}(3 + \sqrt{5}i)e^{-i\sqrt{2}\phi} = (3 - \sqrt{5}i)(3 + \sqrt{5}i)e^{i\sqrt{2}\phi - i\sqrt{2}\phi} = 14 \tag{A.4}$$

Nótese también que $zz^* = a^2 + b^2$.

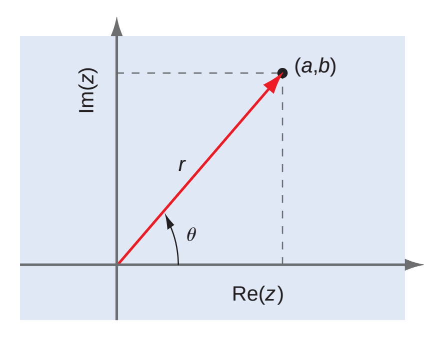


FIGURA A.1

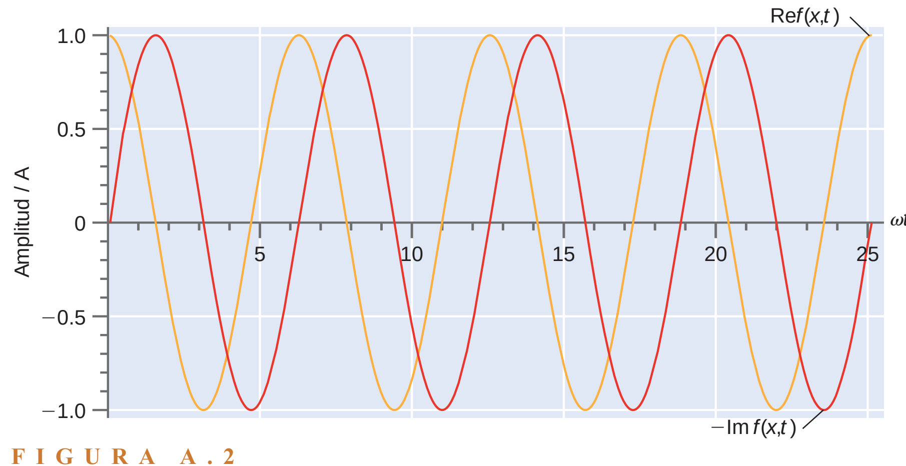


FIGURA A.2

Los números cmplejos se pueden sumar, multiplicar y dividir como los números reales. Siguen unos cuantos ejemplos:

$$(3+\sqrt{2}i)+(1-\sqrt{3}i)=[4+(\sqrt{2}-\sqrt{3})i]$$

$$(3+\sqrt{2}i)(1-\sqrt{3}i)=3-3\sqrt{3}i+\sqrt{2}i-\sqrt{6}i^2=(3+\sqrt{6})+(\sqrt{2}-3\sqrt{3})i$$

$$\frac{(3+\sqrt{2}i)}{(1-\sqrt{3}i)}=\frac{(3+\sqrt{2}i)}{(1-\sqrt{3}i)}\frac{(1+\sqrt{3}i)}{(1+\sqrt{3}i)}=\frac{3+3\sqrt{3}i+\sqrt{2}i+\sqrt{6}i^2}{4}=\frac{(3-\sqrt{6})+(3\sqrt{3}+\sqrt{2})i}{4}$$

Las funciones puden depender de una variable compleja. Es conveniente representar una onda viajando en un plano, usualmente escrita en la forma

$$\psi(x,t)=A\,\text{sen}(kx-\omega t) \tag{A.5}$$

en forma compleja

$$Ae^{i(kx-\omega t)}=A\cos(kx-\omega t)-iA\,\text{sen}(kx-\omega t) \tag{A.6}$$

Nótese que

$$\psi(x,t)=-\operatorname{Im}Ae^{i(kx-\omega t)} \tag{A.7}$$

La razón de trabajar con la forma compleja en lugar de la forma real de una función es que cálculos tales como la diferenciación e integración se pueden llevar a cabo más fácilmente. Las ondas en Física Clásica tienen amplitudes reales, porque sus amplitudes están ligadas directamente a observables. Por ejemplo, la amplitud de una onda sonora es la presión local que deriva de la expansión o compresión del medio a través del que pasa la onda. Sin embargo, en Mecánica Cuántica, los observables están relacionados con $|\psi(x,t)|^2$ en lugar de $\psi(x,t)$. Debido a que $|\psi(x,t)|^2$ es siempre real, $\psi(x,t)$ puede ser compleja y los observables asociados a la función de onda siguen siendo reales.

Para la función compleja $f(x,t) = Ae^{i(kx-\omega t)}$, $zz^*=\psi(x,t)\psi^*(x,t)=Ae^{i(kx-\omega t)}A^*e^{-i(kx-\omega t)}=AA^*$, de forma que la magnitud de la función es una constante y no pendende de t o x. Como muestra la Figura A.2, las partes real e imaginaria de $Ae^{i(kx-\omega t)}$ dependen de forma diferente de las variables x y t; hay un desplazamiento de fase de $\pi/2$. La figura muestra las amplitudes de las partes real e imaginaria en función de ωt para $x = 0$.

A.2 Cálculo diferencial

A.2.1 La primera derivada de una función

La derivada de una función tiene la interpretación física de la pendiente de la función evaluada en la posición de interés. Por ejemplo, la pendiente de la función $y=x^2$ en el punto $x = 1.5$ se indica por la línea tangente a la curva mostrada en la Figura A.3.

Matemáticamente, la primera derivada de una función $f(x)$ se denota por $f'(x)$ o $df(x)/dx$. Se define por

$$\frac{df(x)}{dx} = \lim_{h\to 0}\frac{f(x+h)-f(x)}{h} \tag{A.8}$$

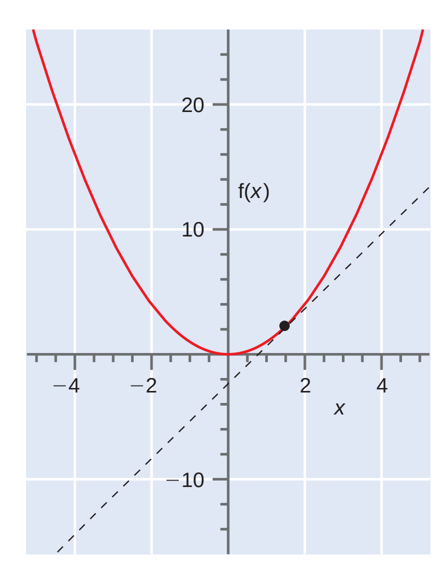


FIGURA A.3

Para la función de interés,

$$\frac{df(x)}{dx} = \lim_{h\to 0}\frac{(x+h)^2-(x)^2}{h} = \lim_{h\to 0}\frac{2hx+h^2}{h} = \lim_{h\to 0} 2x+h = 2x \tag{A.9}$$

Pa que $df(x)/dx$ pueda estar definida en un intervalo x, $f(x)$ debe ser continua en el intervalo.

Basada en este ejemplo, $df(x)/dx$ se puede calcular si se conoce $f(x)$. A continuación se relacionan varias reglas útiles comúnmente utilizadas para diferenciar,:

$$\frac{d(ax^n)}{dx} = anx^{n-1}, \quad \text{donde } a \text{ es constante y } n>0 \tag{A.10}$$

Por ejemplo, $d(\sqrt{3}x^{4/3})/dx = (4/3)\sqrt{3}x^{1/3}$

$$\frac{d(ae^{bx})}{dx} = abe^{bx}, \text{ donde a y b son constantes} \tag{A.11}$$

Por ejemplo, $d(5e^{3\sqrt{2}x})/dx = 15\sqrt{2}e^{3\sqrt{2}x}$

$$\begin{aligned} \frac{d(ae^{bx})}{dx} &= abe^{bx}, \quad \text{donde a y b son constantes} \\ \frac{d(a\,\text{sen}\,x)}{dx} &= a\cos x, \text{ donde } a \text{ es constante} \\ \frac{d(a\cos x)}{dx} &= -a\,\text{sen}\,x, \quad \text{donde } a \text{ es constante} \end{aligned} \tag{A.12}$$

Dos reglas útiles para evaluar la derivada de una función que es la suma o producto de dos funciones, son las siguientes:

$$\frac{d[f(x)+g(x)]}{dx} = \frac{df(x)}{dx} + \frac{dg(x)}{dx} \tag{A.13}$$

Por ejemplo,

$$\frac{d(x^3+\text{sen}x)}{dx} = \frac{dx^3}{dx} + \frac{d\,\text{sen}x}{dx} = 3x^2+\cos x$$

$$\frac{d[f(x)g(x)]}{dx} = g(x)\frac{df(x)}{dx} + f(x)\frac{dg(x)}{dx} \tag{A.14}$$

Por ejemplo,

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{sen}(x)\cos(x)]}{dx} &= \cos(x)\frac{d\,\text{sen}(x)}{dx} + \text{sen}(x)\frac{d\cos(x)}{dx} \\ &= \cos^2 x - \text{sen}^2 x \end{aligned}$$

A.2.2 La regla recíproca y la regla del cociente

¿Cómo se calcula la primera derivada si la función a diferenciar no tiene una forma simple, tal como la empleada en la sección precedente? En muchos casos, la derivada se puede obtener usando las reglas del producto y del cociente establecidas aquí:

$$\frac{d\left(\dfrac{1}{f(x)}\right)}{dx} = -\frac{1}{[f(x)]^2}\frac{df(x)}{dx} \tag{A.15}$$

Por ejemplo,

$$\frac{d\left(\dfrac{1}{\operatorname{sen} x}\right)}{dx} = -\frac{1}{\operatorname{sen}^2 x}\frac{d\operatorname{sen} x}{dx} = \frac{-\cos x}{\operatorname{sen}^2 x}$$

$$\frac{d\left[\dfrac{f(x)}{g(x)}\right]}{dx} = \frac{g(x)\dfrac{df(x)}{dx} - f(x)\dfrac{dg(x)}{dx}}{[g(x)]^2} \tag{A.16}$$

Por ejemplo,

$$\frac{d\left(\dfrac{x^2}{\operatorname{sen} x}\right)}{dx} = \frac{2x\operatorname{sen} x - x^2\cos x}{\operatorname{sen}^2 x}$$

A.2.3 La regla de la cadena

En esta Sección, tratamos con la diferenciación de funciones más complicadas. Supongamos que $y = f(u)$ y $u = g(x)$. De la sección anterior, sabemos como calcular $df(u)/du$. ¿Cómo calculamos $df(u)/dx$? La respuesta a esta cuestión se enuncia como la regla de la cadena:

$$\frac{df(u)}{dx} = \frac{df(u)}{du}\frac{du}{dx} \tag{A.17}$$

Varios ejemplos ilustran la regla de la cadena que sigue:

$$\frac{d\operatorname{sen}(3x)}{dx} = \frac{d\operatorname{sen}(3x)}{d(3x)}\frac{d(3x)}{dx} = 3\cos(3x)$$

$$\frac{d\ln(x^2)}{dx} = \frac{d\ln(x^2)}{d(x^2)}\frac{d(x^2)}{dx} = \frac{2x}{x^2} = \frac{2}{x}$$

$$\frac{d\left(x+\dfrac{1}{x}\right)^{-4}}{dx} = \frac{d\log\left(x+\dfrac{1}{x}\right)^{-4}}{d\left(x+\dfrac{1}{x}\right)}\frac{d\left(x+\dfrac{1}{x}\right)}{dx} = -4\left(x+\frac{1}{x}\right)^{-5}\left(1-\frac{1}{x^2}\right)$$

$$\frac{d\exp(ax^2)}{dx} = \frac{d\exp(ax^2)}{d(ax^2)}\frac{d(ax^2)}{dx} = 2ax\exp(ax^2),\ \text{donde } a \text{ es constante}$$

A.2.4 Derivadas de alto orden: máximo, mínimo y puntos de inflexión

Una función $f(x)$ puede tener derivadas de alto orden además de la primera derivada. La derivada segunda de una función es la pendiente de la gráfica de la función frente a la variable. Matemáticamente,

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = \frac{d}{dx}\left(\frac{df(x)}{dx}\right) \tag{A.18}$$

Por ejemplo,

$$\frac{d^2\exp(ax^2)}{dx^2} = \frac{d}{dx}\left[\frac{d\exp(ax^2)}{dx}\right] = \frac{d[2ax\exp(ax^2)]}{dx}$$
$$= 2a\exp(ax^2) + 4a^2x^2\exp(ax^2),\ \text{donde } a \text{ es constante}$$

La derivada segunda es útil para identificar donde tiene una función un valor mínimo o máximo en el intervalo de la variable, como mostramos a continuación.

Debido a que la primera derivada es cero en un máximo o mínimo local, $df(x)/dx = 0$ en los valores $x_{máx}$ y $x_{mín}$. Consideremos la función $f(x) = x^3 - 5x$ mostrada en la Figura A.4 en el rango $-2.5 \le x \le 2.5$.

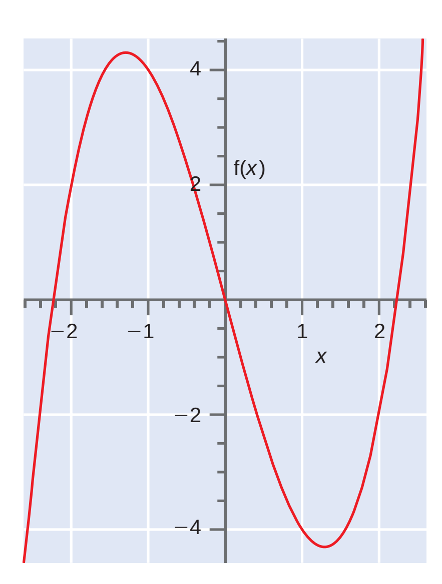


FIGURA A.4

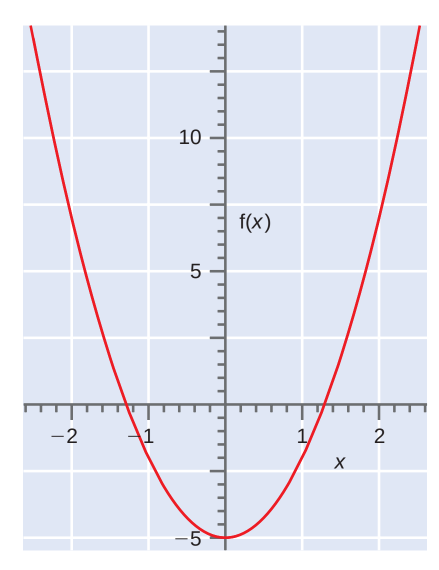


FIGURA A.5

Tomando la derivada de esta función e igualándola a cero, encontramos el máximo o mínimo de esta función en el intervalo

$$\frac{d(x^3-5x)}{dx}=3x^2-5=0, \text{ que tiene como soluciones } \quad x=\pm\sqrt{\frac{5}{3}}=1.291$$

el máximo y mínimo también se puede determinar haciendo la gráfica de la derivada y encontrando los ceros del cruce como se muestra en la Figura A.5.

Haciendo la gráfica de la función se muestra claramente que la función tiene un máximo o mínimo en el rango especificado. ¿Qué criterio se puede usar para distinguir entre estos extremos si la función no se representa gráficamente? El signo de la segunda derivada, evaluado en el punto en el que la primera derivada es cero, se puede usar para distinguir entre un máximo y un mínimo:

$$\frac{d^2f(x)}{dx^2}=\frac{d}{dx}\left[\frac{df(x)}{dx}\right]<0 \text{ para un máximo} \tag{A.19}$$

$$\frac{d^2f(x)}{dx^2}=\frac{d}{dx}\left[\frac{df(x)}{dx}\right]>0 \text{ para un mínimo}$$

Volvamos a la gráfica de la función anterior y calculemos la segunda derivada:

$$\frac{d^2(x^3-5x)}{dx^2}=\frac{d}{dx}\left[\frac{d(x^3-5x)}{dx}\right]=\frac{d(3x^2-5)}{dx}=6x$$

Evaluando

$$\frac{d^2f(x)}{dx^2} \text{ en } x=\pm\sqrt{\frac{5}{3}}=\pm 1.291$$

vemos que $x = 1.291$ corresponde al mínimo y $x = -1.291$ corresponde al máximo.

Si una función tiene un punto de inflexión en el intervalo de interés, entonces

$$\frac{df(x)}{dx}=0 \quad \text{y} \quad \frac{d^2f(x)}{dx^2}=0 \tag{A.20}$$

Un ejemplo de un punto de inflexión es $x = 0$ para $f(x)=x^3$. Una gráfica de esta función en el intervalo $-2\le x\le 2$ se muestra en la Figura A.6. Como puede verificar

$$\frac{dx^3}{dx}=3x^2=0 \text{ en } x=0 \quad \text{y} \quad \frac{d^2(x^3)}{dx^2}=6x=0 \text{ en } x=0$$

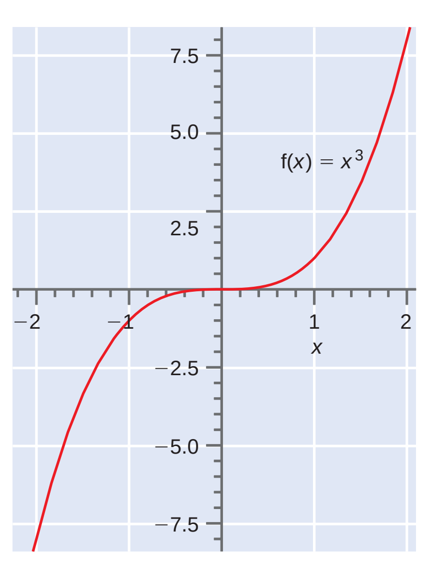


FIGURA A.6

A.2.5 Maximizando una función sujeta a una restricción

Un problema frecuente es el de maximizar una función cumpliendo una restricción. Primero esbozamos cómo llevar a cabo una maximización de una restricción y subsecuentemente aplicaremos el método a maximizar el volumen de un cilindro mientras minimizamos su área. El marco teórico para resolver este problema se debe al matemático francés Lagrange y el método se conoce como método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange. Queremos maximizar la función $f(x,y)$ sujeta a la restricción que $\phi(x,y) - C = 0$, donde C es una constante. Por ejemplo, podemos querer maximizar el área, A, de un rectángulo mientras se minimiza su circunferencia, C. En este caso, $f(x, y) = A(x, y) = xy$ y $\phi(x, y) = C(x, y) = 2(x + y)$, donde x e y son la longitud y la anchura del rectángulo. Las diferenciales totales de estas funciones vienen dadas por la Ecuación (A.21):

$$df=\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx+\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy=0 \quad \text{y} \quad d\phi=\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_y dx+\left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right)_x dy=0 \tag{A.21}$$

Si x e y fueran variables independientes (no hay relaciones de restricciones), tal problema de maximización sería idéntico a los tratados anteriormente. Sin embargo, como también se necesita que se satisfaga $d\phi = 0$, x e y no son variables independientes. En este caso Lagrange encontró que la función apropiada para minimizar es $f-\lambda\phi$, donde λ es un multiplicador determinado. Él demostró que cada una de las expresiones

entre paréntesis en la diferencial dada por la Ecuación (A.22) se puede maximizar independientemente. se requiere un multiplicador separado para cada restricción:

$$df = \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y - \lambda\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_y\right]dx + \left[\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x - \lambda\left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right)_x\right]dy \tag{A.22}$$

A continuación usamos este método para maximizar el volumen, V, de un cilindro que puede estar sujeto a la restricción de que su área exterior, A, sea mínima. Las funciones f y ϕ vienen dadas por

$$V = f(r,h) = \pi r^2 h \quad \text{y} \quad A = \phi(r,h) = 2\pi r^2 + 2\pi rh \tag{A.23}$$

Calculando las derivadas parciales y usado la Ecuación (A.22), tenemos

$$\left(\frac{\partial f(r,h)}{r}\right)_h = 2\pi rh \quad \left(\frac{\partial f(r,h)}{h}\right)_r = \pi r^2 \tag{A.24}$$

$$\left(\frac{\partial \phi(r,h)}{r}\right)_h = 4\pi r + 2\pi h \quad \left(\frac{\partial \phi(r,h)}{h}\right)_r = 2\pi r$$

$$(2\pi rh - \lambda[4\pi r + 2\pi h])dr = 0 \quad \text{y} \quad (\pi r^2 - \lambda 2\pi r)dh = 0$$

Eliminando λ a partir de estas dos ecuaciones obtenemos

$$\frac{2\pi rh}{4\pi r + 2\pi h} = \frac{\pi r^2}{2\pi r} \tag{A.25}$$

Despejando h en términos de r da el resultado $h = 2r$. Nótese que no es necesario determinar el valor del multiplicador λ. Quizás se ha dado cuenta de que las latas de bebida no pueden seguir esta relación entre r y h. ¿Puede usted pensar en otros factores que minimicen la cantidad de metal usado en la lata, que podía ser importante en este caso?

A.3 Desarrollo en serie de funciones

A.3.1 Series infinitas convergentes

A menudo los químicos físicos expresan las funciones de interés en la forma de serie infinitas. Para esta aplicación, la serie debe converger. Consideremos la serie

$$a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \ldots a_n x^n + \ldots \tag{A.26}$$

¿Cómo podemos determinar si tal serie converge? Un criterio de convergencia útil es el test de la razón. Si la razón absoluta de términos sucesivos (designados por u_{n-1} y u_n) es menor que 1 cuando $n \to \infty$, la serie converge. Consideremos la serie de la Ecuación A.26 con (a) $a_n = n!$ y (b) $a_n = 1/n!$ y aplicamos la razón test como mostramos en la Ecuaciones A.27a y b.

$$(a) \lim_{n\to\infty}\left|\frac{u_n}{u_{n-1}}\right| = \left|\frac{n!x^n}{(n-1)!x^{n-1}}\right| = \lim_{n\to\infty}|nx| > 1 \text{ salvo } x = 0 \tag{A.27a}$$

$$(b) \lim_{n\to\infty}\left|\frac{u_n}{u_{n-1}}\right| = \left|\frac{x^n/n!}{x^{n-1}/(n-1)!}\right| = \lim_{n\to\infty}\left|\frac{x}{n}\right| < 1 \text{ para todo } x \tag{A.27b}$$

Vemos que la serie infinita converge si $a_n = 1/n!$ pero diverge si $a_n = n!$.

La serie de potencias es una forma particularmente importante de serie que se usa frecuentemente para ajustar los datos experimentales a una forma funcional. Tiene la forma

$$a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + a_1 x + a_4 x^4 + \ldots = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n \tag{A.28}$$

Ajustando un conjunto de datos a una serie con gran número de términos es impracticable y es útil que la serie contenga tan pocos términos como sea posible para satisfacer la precisión deseada. Por ejemplo, la función sen x se puede ajustar a una serie de potencias en el intervalo $0 \leq x \leq 1.5$, mediante la siguiente serie de potencias truncada

$$\text{sen } x \approx -1.20835\times10^{-3} + 1.02102x - 0.0607398x^2 - 0.11779x^3 \quad \text{(A.29)}$$
$$\text{sen } x \approx -8.86688\times10^{-5} + 0.996755x + 0.0175769x^2 - 0.200644x^3 - 0.027618x^4$$

Los coeficientes de la Ecuación A.29 se han determinado usando una rutina de ajuste por mínimos cuadrados. La primera serie incluye términos en x hasta x^3 y su precisión en el intervalo es de 2%. La segunda serie inclye términos hasta x^4 y su precisión en el intervalo es de 0.1%. Incluyendo más términos aumentará más la precisión.

Un caso especial de serie de potencias es la serie geométrica, en la que los términos sucesivos están relacionados por un factor constante. Un ejemplo de serie geométrica y de su suma se dan en la Ecuación A.30. Usando el criterio de la razón de la Ecuación A.27, convénzase usted mismo de que esta serie converge para $|x| < 1$.

$$a(1+x+x^2+x^3+\ldots) = \frac{a}{1-x}, \text{ para } |x|<1 \quad \text{(A.30)}$$

A.3.2 Representación de funciones en forma de series infinitas

Suponga que tiene una función de la forma $f(x)$ y quiere expresarla como una serie de potencias de x de la forma

$$f(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + \ldots \quad \text{(A.31)}$$

Para hacer esto, necesita una forma de obtener la serie de coeficientes. ¿Cómo se puede hacer esto?

Si se conoce la forma funcional $f(x)$, la función se puede desarrollar en torno al punto de interés, usando el desarrollo de Taylor-Mclaurin. En la vecindad de $x = a$, la función se puede desarrollar mediante la serie

$$f(x) = f(a) + \left(\frac{df(x)}{dx}\right)_{x=a}(x-a) + \frac{1}{2!}\left(\frac{d^2f(x)}{dx^2}\right)_{x=a}(x-a)^2 \quad \text{(A.32)}$$
$$+\frac{1}{3!}\left(\frac{d^3f(x)}{dx^3}\right)_{x=a}(x-a)^3 + \ldots$$

Por ejemplo, considere el desarrollo de $f(x) = e^x$ en torno a $x = 0$. Como $(d^n e^x/dx^n)_{x=0} = 1$ para todo valor de n, el desarrollo de Taylor-Mclaurin de e^x en torno a $x = 0$ es

$$f(x) = 1 + x + \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{3!}x^3 + \ldots \quad \text{(A.33)}$$

Similarmente, el desarrollo de Taylor-Mclaurin de $\ln(1+x)$ se obtiene evaluando las derivadas:

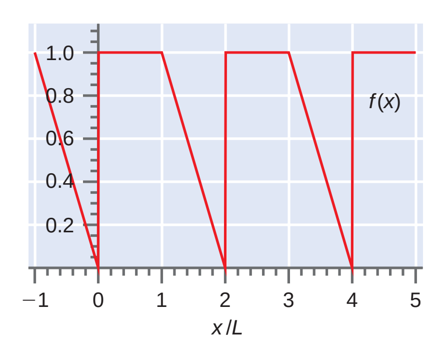
$$\frac{d\ln(1+x)}{dx} = \frac{1}{1+x}$$
$$\frac{d^2\ln(1+x)}{dx^2} = \frac{d}{dx}\frac{1}{(1+x)} = -\frac{1}{(1+x)^2}$$
$$\frac{d^3\ln(1+x)}{dx^3} = -\frac{d}{dx}\frac{1}{(1+x)^2} = \frac{2}{(1+x)^3}$$
$$\frac{d^4\ln(1+x)}{dx^4} = \frac{d}{dx}\frac{2}{(1+x)^3} = \frac{-6}{(1+x)^4}$$

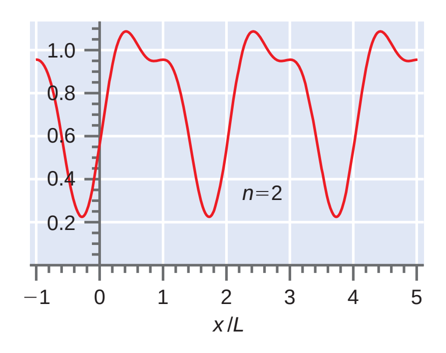
Cada una de estas derivadas se debe evaluar en $x = 0$.

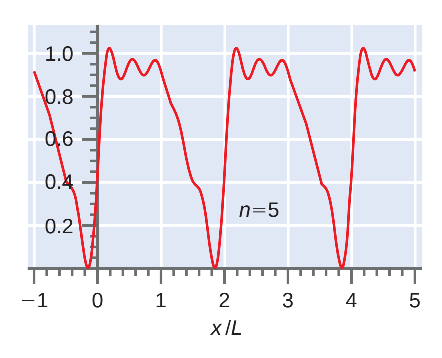
Usando estos resultados, el desarrollo de Taylor-Mclaurin de $\ln(1+x)$ en torno a $x = 0$ es

$$f(x) = x - \frac{x^2}{2!} + \frac{2x^3}{3!} - \frac{6x^4}{4!} + \ldots = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{4} - \frac{x^4}{4} + \ldots \quad \text{(A.34)}$$

El número de términos que se deben incluir para representar adecuadamente la función depende del valor de x. Para $x << 1$, la serie converge rápidamente y, en buena aproximación, podemos truncar la serie de Taylor-Mclaurin tras el primero o segundo térmi-







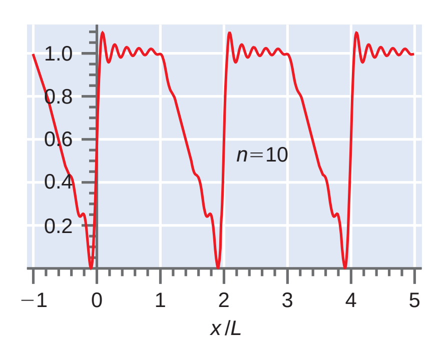


FIGURA A.7

nos incluyendo la variable. Para las dos funciones que justamente consideramos, es razonable escribir $e^x \approx 1 + x$ y $\ln(1 \pm x) \approx \pm x$ si $x << 1$.

Una segunda serie ampliamente usada es la serie de Fourier seno y coseno. Esta serie se puede usar para desarrollar funciones que son periódicas en un amplio intervalo $-L \leq x \leq L$ por la serie

$$f(x) = \frac{1}{2}b_0 + \sum_n b_n \cos\frac{n\pi x}{L} + \sum_n a_n \operatorname{sen}\frac{n\pi x}{L} \tag{A.35}$$

Una serie de Fourier es una serie infinita y los coeficientes a_n y b_n se pueden calcular usando las ecuaciones

$$a_n = \frac{1}{L}\int_{-L}^{+L} f(x) \operatorname{sen}\frac{n\pi x}{L}\,dx \quad \text{y} \quad b_n = \frac{1}{L}\int_{-L}^{+L} f(x)\cos\frac{n\pi x}{L}\,dx \tag{A.36}$$

La utilidad de la serie de Fourier es que una función se puede aproximar a menudo mediante unos pocos términos, dependiendo de la precisión deseada.

Para funciones que son bien pares o impares, con respecto a la variable x, solo aparecen en la serie o bien los términos seno o los coseno. Para funciones pares, $f(-x) = f(x)$, y para funciones impares, $f(-x) = -f(x)$. Como $\operatorname{sen}(-x) = -\operatorname{sen}(x)$ y $\cos(-x) = \cos(x)$, todos los coeficientes a_n son cero para una función par, y todos los coeficientes b_n son cero para una función impar. Nótese que las Ecuaciones A.29 no son funciones impares de x porque la función solamente se ajustó en el intervalo $0 \leq x \leq 1.5$.

Mientras que los coeficientes de la serie de Taylor-Mclaurin se puede calcular fácilmente, los de la serie de Fourier requieren más esfuerzo. Para evitar el detalle matemático aquí, los coeficientes de Fourier a_n y b_n no se calculan explícitamente para una función modelo. Es mucho más fácil calcular los coeficientes usando un programa como *Mathematica*, que calcularlos a mano. Aquí nos centramos en mostrar que las funciones periódicas se pueden aproximar en un grado razonable, usando los primeros términos de una serie de Fourier, en lugar de llevar a cabo los cálculos.

Para demostrar la utilidad del desarrollo de una función mediante una serie de Fourier, consideremos la función

$$\begin{aligned} f(x) &= 1 \quad \text{para} \quad 0 \leq x \leq L \\ f(x) &= -x \quad \text{para} \quad -L \leq x \leq 0 \end{aligned} \tag{A.37}$$

que es periódica en el intervalo $-L \leq x \leq L$, en una serie de Fourier. Esta función es una función que pide desarrollarla en serie de Fourier porque es discontinua en $x = 0$ y la pendiente es discontinua en $x = 0$ y $x = 1$. La función y las funciones aproximadas obtenidas truncando la serie en $n = 2$, $n = 5$ y $n = 10$ se muestran en la Figura A.7. El acuerdo entre la serie truncada y la función es razonablemente buena para $n = 10$. Las oscilaciones que se ven cerca de $x/L = 0$ son debidas a la discontinuidad de la función. Para obtener un buen ajuste se requieren más términos de la serie, debido a las discontinuidades de la función y de su pendiente.

A.4 Cálculo integral

A.4.1 Integrales definidas e indefinidas

En muchas áreas de la Química Física, la propiedad de interés es la integral de una función en un intevalo de la variable de interés. Por ejemplo, la probabilidad total de encontrar una partícula en un intervalo $0 \leq x \leq a$ es la integral de la densidad de probabilidad $P(x)$ en el intervalo

$$P_{total} = \int_0^a P(x)dx \tag{A.38}$$

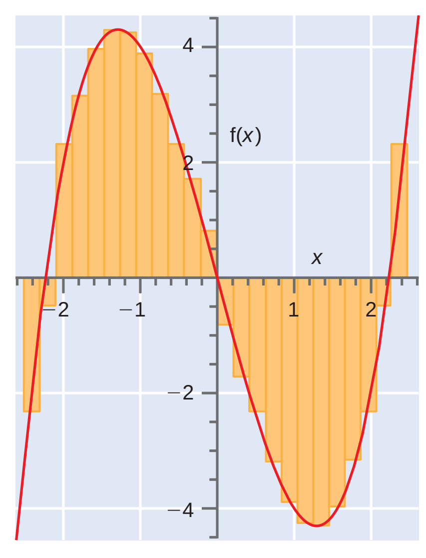


FIGURA A.8

Geométricamente, la integral de una función en un intervalo es el área bajo la curva que describe la función. Por ejemplo, la integral $\int_{-2.3}^{2.3}(x^3-5x)dx$ es la suma de las áreas de los retángulos de la Figura A.8 en el límite en que la anchura de los rectángulos tiende a cero. Si los rectángulos están situados por debajo de la línea cero el incremento del área es negativo; si los rectángulos están stuados por encima de la línea cero, el incremento es positivo. En este caso el area total es cero porque el área negaiva total es igual al área positiva total. Esto es así porque $f(x)$ es una función impar de x.

La integral se puede interpretar también como una antiderivada. Desde este punto de vista, el símbolo integral se define mediante la relación

$$f(x)=\int\frac{df(x)}{dx}dx \tag{A.39}$$

y la función que aparece bajo el signo integral se denomina integrando. Interpretando la integral en términos de un área, evaluamos una integral definida y especificamos el intervalo en el que se integra. El intervalo no se especifica en una integral indefinida.

A menudo es útil la interpretación geométrica para obtener una integral a partir de los datos experimentales cuando no se conoce la forma funcional. Para nuestros propósitos, la interpretación de la integral como una antiderivada es más útil. El valor de una integral indefinida $\int(x^3-5x)dx$ es aquella función que cuando se diferencia, da el integrando. Usando las reglas de diferenciación discutidas anteriormente, podemos verificar que

$$\int(x^3-5x)dx=\frac{x^4}{4}-\frac{5x^2}{2}+C \tag{A.40}$$

Nótese la constante que aparece en la evaluación de cada integral indefinida. Diferenciando la función obtenida en la integración, se convencerá de que cualquier constante da lugar al mismo integrando. En contraste, una integral definida no tiene constante de integración. Si evaluamos la integral definida

$$\int_{-2.3}^{2.3}(x^3-5x)dx=\left(\frac{x^4}{4}-\frac{5x^2}{2}+C\right)_{x=2.3}-\left(\frac{x^4}{4}-\frac{5x^2}{2}+C\right)_{x=-2.3} \tag{A.41}$$

vemos que la constante de integración se cancela. Debido a que la función obtenida en la integración es una función par de x, $\int_{-2.3}^{2.3}(x^3-5x)dx=0$, tal como vimos en la interpretación geométrica de la integral.

Es útil para el estudiante de Química Física aprender de memoria las integrales relacionadas a continuación, porque se encuentran frecuentemente. Estas integrales están directamente relacionadas con las derivadas discutidas en la Sección A.2:

$$\int df(x)=f(x)+C$$

$$\int x^n dx=\frac{x^{n+1}}{n+1}+C$$

$$\int\frac{dx}{x}=\ln x+C$$

$$\int e^{ax}=\frac{e^{ax}}{a}+C,\quad \text{donde } a \text{ es constante}$$

$$\int \operatorname{sen} x dx=-\cos x+C$$

$$\int\cos x dx=\operatorname{sen} x+C$$

Sin embargo, la herramienta principal de la Química Física para evaluar las integrales es una buena serie de Tablas de integrales. Aquí relacionamos las integrales que se usan más frecuentemente en Mecánica Cuántica elemental; el primer grupo recoge integrales definidos:

$$\int (\text{sen } ax)dx = -\frac{1}{a} \cos ax + C$$

$$\int (\cos \; ax)dx = \frac{1}{a} \text{ sen}\, ax + C$$

$$\int (\text{sen}^2 \; ax)dx = \frac{1}{2}x - \frac{1}{4a} \text{ sen}2ax + C$$

$$\int (\cos^2 \; ax)dx = \frac{1}{2}x + \frac{1}{4a} \text{ sen}2ax + C$$

$$\int (x^2 \text{ sen}^2 \; ax)dx = \frac{1}{6}x^3 - \left(\frac{1}{4a}x^2 - \frac{1}{8a^3}\right)\text{sen}2\,ax - \frac{1}{4a^2}x \cos 2ax + C$$

$$\int (x^2 \cos^2 ax) \; dx = \frac{1}{6}x^3 + \left(\frac{1}{4a}x^2 - \frac{1}{8a^3}\right)\text{sen}2\,ax + \frac{1}{4a^2}x \cos 2ax + C$$

$$\int x^m e^{ax} dx = \frac{x^m e^{ax}}{a} - \frac{m}{a}\int x^{m-1} e^{ax} dx + C$$

$$\int \frac{e^{ax}}{x^m} dx = -\frac{1}{m-1}\frac{e^{ax}}{x^{m-1}} + \frac{a}{m-1}\int \frac{e^{ax}}{x^{m-1}} \; dx + C$$

El siguiente grupo recoge integrales definidas.

$$\int_0^a \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \times \text{sen}\left(\frac{m\pi x}{a}\right) dx = \int_0^a \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \times \cos\left(\frac{m\pi x}{a}\right) dx = \frac{a}{2}\delta_{mn}$$

$$\int_0^a \left[\text{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\right] \times \left[\cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\right] dx = 0$$

$$\int_0^\pi \text{sen}^2 mx \; dx = \int_0^\pi \cos^2 mx \; dx = \frac{\pi}{2}$$

$$\int_0^\infty \frac{\text{sen}\, x}{\sqrt{x}} \; dx = \int_0^\infty \frac{\cos x}{\sqrt{x}} \; dx = \sqrt{\frac{\pi}{2}}$$

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad (a > 0, \; n \text{ entero positivo})$$

$$\int_0^\infty x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{2^{n+1} a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (a > 0, \; n \text{ entero positivo})$$

$$\int_0^\infty x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2\; a^{n+1}} \quad (a > 0, \; n \text{ entero positivo})$$

$$\int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{4a}\right)^{1/2}$$

En la primera integral, $\delta_{mn} = 1$ si $m = n$, y 0 si m n.

A.4.2 Integrales múltiples y coordenadas esféricas

En la Sección previa, se ha discutido la integración con respecto a una variable única. Sin embargo, a menudo, la integración incluye dos o tres variables. Por ejemplo, las funciones de onda de la partícula en una caja bidimensional vienen dadas por

$$\psi_{n_x n_y}(x, y) = N \operatorname{sen}\frac{n_x \pi x}{a} \operatorname{sen}\frac{n_y \pi y}{b} \tag{A.42}$$

Para normalizar una función de onda se requiere que la integral $\left|\psi_{n_x n_y}(x, y)\right|^2$ sea igual a uno en el intervalo $0 \leq x \leq a$ y $0 \leq y \leq b$. Esto requiere resolver la integral doble

$$\int_0^b dy \int_0^a \left(N \operatorname{sen}\frac{n_x \pi x}{a} \operatorname{sen}\frac{n_y \pi y}{b} \right)^2 dx = 1 \tag{A.43}$$

para determinar la constante de normalización. Integramos secuencialmente sobre las variables x e y o viceversa, usando la relación de integrales indefinidas de la sección previa.

$$\int_0^b dy \int_0^a \left(N \operatorname{sen}\frac{n_x \pi x}{a} \operatorname{sen}\frac{n_y \pi y}{b} \right)^2 dx = \left[\frac{1}{2}x - \frac{a}{4n\pi} \operatorname{sen}\frac{2n_x \pi x}{a} \right]_{x=0}^{x=a} \times N^2 \int_0^b \left(\operatorname{sen}\frac{n_y \pi y}{b} \right)^2 dy$$

$$1 = \left[\frac{1}{2}a - \frac{a}{4n\pi}(\operatorname{sen} 2n_x \pi - 0) \right] \times N^2 \int_0^b \left(\operatorname{sen}\frac{n_y \pi y}{b} \right)^2 dy$$

$$1 = N^2 \left[\frac{1}{2}a - \frac{a}{4n\pi}(\operatorname{sen} 2n_x \pi - 0) \right] \times \left[\frac{1}{2}b - \frac{a}{4n\pi}(\operatorname{sen} 2n_y \pi - 0) \right] = \frac{N^2 ab}{4}$$

$$N = \frac{2}{\sqrt{ab}}$$

Puede comprobar que la constante de normalización de las funciones de onda de la partícula en la caja tridimensional

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = N \operatorname{sen}\frac{n_x \pi x}{a} \operatorname{sen}\frac{n_y \pi y}{b} \operatorname{sen}\frac{n_z \pi z}{c} \tag{A.44}$$

tiene el valor $N = 2\sqrt{2}\big/\sqrt{abc}$.

Hasta aquí, hemos considerado funciones de una sola variable. Esto nos limita a tratar con una única dimensión espacial. La extensión a tres variables independientes llega a ser importante para describir sistemas tridimensionales. El sistema tridimensional más importante para nosotros es el átomo. Los átomos de capa cerrada son esféricamente simétricos, de forma que es de suponer que las funciones de onda se describan mejor mediante coordenadas esféricas. Por tanto, vamos a familiarizarnos con las integraciones en este sistema de coordenadas. Para transformar de coordendas esféricas r, θ y ϕ a coordenadas cartesianas x, y y z, se usan las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} x &= r \operatorname{sen}\theta \cos\phi \\ y &= r \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\phi \\ z &= r\cos\theta \end{aligned} \tag{A.45}$$

Estas relaciones se describen en la Figura A.9. Para incrementos pequeños de la variables r, θ y ϕ, el elemento de volumen descrito en esta figura es un sólido rectangular de volumen

$$dV = (r \operatorname{sen}\theta d\phi)(dr)(rd\theta) = r^2 \operatorname{sen}\theta\, dr\, d\theta d\phi \tag{A.46}$$

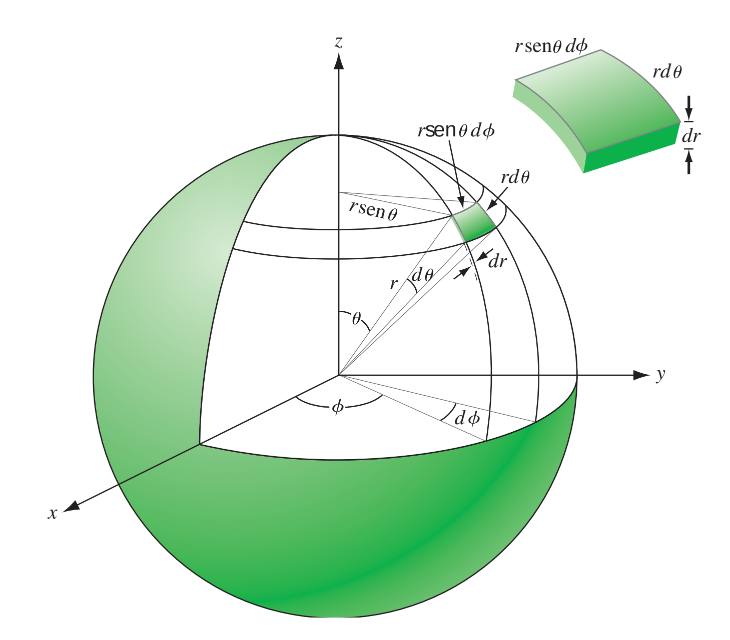
Nótese en particular que el elemento de volumen en coordenadas esféricas no es $dr\, d\theta d\phi$, por analogía con el elemento de volumen $dxdydz$ en coordenadas cartesianas.

Para transformar de coordenadas cartesianas x, y y z a coordenadas esféricas r, θ y ϕ, se usan estas relaciones:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad \theta = \cos^{-1}\frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad \text{y} \quad \phi = \tan^{-1}\frac{y}{x} \tag{A.47}$$

¿Cual es el rango apropiado de las variables para integrar en todo el espacio en coordenadas esféricas? Si imaginamos el radio vector que barre en el intervalo, se barre el espacio

FIGURA A.9



angular completo. Si combinamos este rango de θ y ϕ con $0 \le r \le \infty$, se barre todo el espacio tridimensional. Nótese que $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ siempre es positivo.

Para ilustrar el proceso de integración en coordenadas esféricas, normalizamos la función $e^{-r} \cos\theta$ en el intervalo $0 \le r \le \infty;\ 0 \le \theta \le \pi;\ 0 \le \phi \le 2\pi$:

$$N^2 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \mathrm{sen}\,\theta d\theta \int_0^{\infty} (e^{-r} \cos\theta)^2 r^2 dr = N^2 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \cos^2\theta \sin\theta d\theta \int_0^{\infty} r^2 e^{-2r} dr = 1$$

Es más conveniente integrar primero sobre ϕ, dando

$$2\pi N^2 \int_0^{\pi} \cos^2\theta\,\mathrm{sen}\,\theta d\theta \int_0^{\infty} r^2 e^{-2r} dr = 1$$

Vamos a integrar sobre θ, obteniendo

$$2\pi N^2 \left[\frac{-\cos^3 \pi + \cos^3 0}{3} \right] \times \int_0^{\infty} r^2 e^{-2r} dr = \frac{4\pi N^2}{3} \int_0^{\infty} r^2 e^{-2r} dr = 1$$

Finalmente integramos sobre r usando la integral estándar

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad (a > 0,\ n \text{ entero positivo})$$

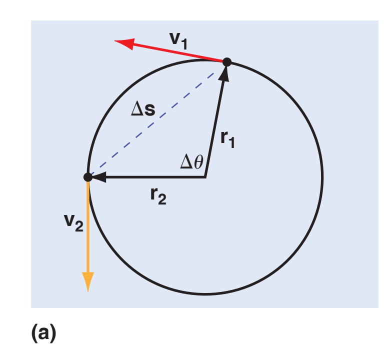
El resultado es

$$\frac{4\pi N^2}{3} \int_0^{\infty} r^2 e^{-2r} dr = \frac{4\pi N^2}{3} \frac{2!}{8} = 1 \quad \text{o} \quad N = \sqrt{\frac{3}{\pi}}$$

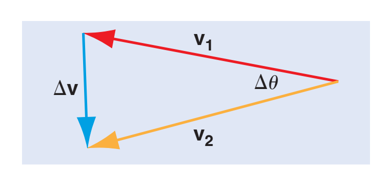
Concluimos que la función de onda normalizada es $\sqrt{3/\pi}\; e^{-r} \cos\theta$.

A.5 Vectores

El uso de vectores es frecuente en Química Física. Consideremos un movimiento circular de una partícula a velocidad constante en dos dimensiones, como se describe en la Figura A.10. La partícula se mueve en dirección contraria a las agujas del reloj sobre la



(a)



(b)

FIGURA A.10

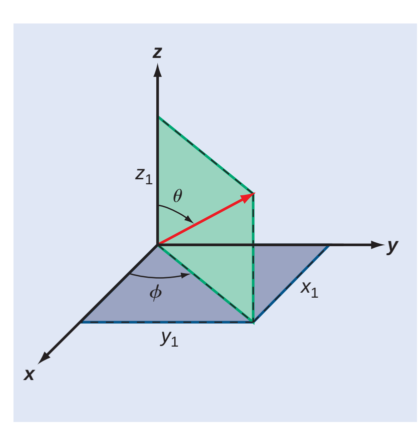


FIGURA A.11

órbita tipo anular. Se pueden medir en cualquier instante de tiempo, su posición, velocidad y aceleración. Los dos aspectos de esas medidas son la magnitud y la dirección de cada uno de esos observables. Mientras que una cantidad escalar tal como la rapidez sólo tiene magnitud, un vector tiene ambas, magnitud y dirección.

Para el caso particular en consideración, los vectores de posición $\mathbf{r}_1$ y $\mathbf{r}_2$ se extienden hacia afuera desde el origen y terminan en la posición de la partícula. Las velocidades $\mathbf{v}_1$ y $\mathbf{v}_2$ están relacionadas con el vector de posición, $\mathbf{v} = \lim_{\Delta t \to 0} [\mathbf{r}(t+\Delta t) - \mathbf{r}(t)]/\Delta t$. Por tanto, el vector velocidad es perpendicular al vector de posición. El vector aceleración se define por $\mathbf{a} = \lim_{\Delta t \to 0} [\mathbf{v}(t+\Delta t) - \mathbf{v}(t)]/\Delta t$. Como vemos en la parte (b) de la Figura A.10, **a** es perpendicular a **v,** y es antiparalelo a **r.** Como muestra este ejemplo de un movimiento relativamente simple, los vectores son necesarios para describir la situación adecuadamente manteniendo la pista de ambas, magnitud y dirección de cada uno de los observables de interés. Por esta razón, es importante ser capaz de trabajar con vectores.

En coordenadas cartesianas tridimensionales, cualquier vector se puede escribir en la forma

$$\mathbf{r} = x_1\mathbf{i} + y_1\mathbf{j} + z_1\mathbf{k} \qquad (A.48)$$

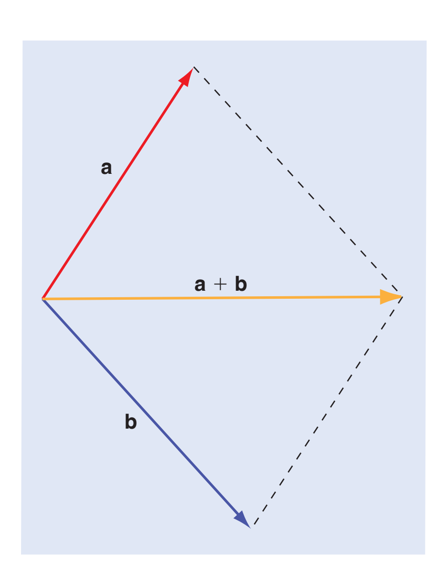
donde **i, j** y **k** son los vectores mutuamente perpendiculares de longitud unidad según los ejes x, y y z, respectivamente y x_1, y_1 y z_1 son números. La longitud de un vector se define por la ecuación

$$|\mathbf{r}| = \sqrt{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2} \qquad (A.49)$$

Este vector se describe en un sistema de coordenadas tridimensional mostrado en la Figura A.11.

Por definición, el ángulo θ se mide con respecto al eje z, y el ángulo ϕ se mide en el plano x–y desde el eje x. Los ángulos θ y ϕ están relacionados con x_1, y_1 y z_1 por

$$\theta = \cos^{-1} \frac{z_1}{\sqrt{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2}} \quad \text{y} \quad \phi = \tan^{-1} \frac{y_1}{x_1} \qquad (A.50)$$



Consideremos a continuación la adición y sustracción de dos vectores. Dos vectores $\mathbf{a} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}$ y $\mathbf{b} = x'\mathbf{i} + y'\mathbf{j} + z'\mathbf{k}$ se pueden sumar o restar de acuerdo con la ecuación

$$\mathbf{a} \pm \mathbf{b} = (x \pm x')\mathbf{i} + (y \pm y')\mathbf{j} + (z + z')\mathbf{k} \qquad (A.51)$$

La adición y sustracción de vectores también se pueden describir gráficamente, como se hace en la Figura A.12.

La multiplicación de dos vectores se puede hacer de dos formas. Multiplicación escalar de **a** y **b,** también llamada producto punto de **a** y **b**, definido por

$$\mathbf{a}\cdot\mathbf{b} = |\mathbf{a}||\mathbf{b}|\cos\alpha \qquad (A.52)$$

donde α es el ángulo entre los vectores. Para $\mathbf{a} = 3\mathbf{i} + 1\mathbf{j} - 2\mathbf{k}$ y $\mathbf{b} = 2\mathbf{i} + -1\mathbf{j} + 4\mathbf{k}$, los vectores de la ecuación previa se pueden desarrollar en términos de sus vectores unitarios:

$$\begin{aligned}\mathbf{a}\cdot\mathbf{b} &= (3\mathbf{i} + 1\mathbf{j} - 2\mathbf{k}\,)\cdot(2\mathbf{i} + -1\mathbf{j} + 4\mathbf{k}) \\ &= 3\mathbf{i}\cdot 2\mathbf{i} + 3\mathbf{i}\cdot(-1\mathbf{j}) + 3\mathbf{i}\cdot 4\mathbf{k} + 1\mathbf{j}\cdot 2\mathbf{i} + 1\mathbf{j}\cdot(-1\mathbf{j}) + 1\mathbf{j}\cdot 4\mathbf{k} - 2\mathbf{k}\cdot 2\mathbf{i} - 2\mathbf{k}\cdot(-1\mathbf{j}) - 2\mathbf{k}\cdot 4\mathbf{k}\end{aligned}$$

Sin embargo, como **i, j** y **k** son vectores mutuamente perpendiculares de longitud unidad, $\mathbf{i}\cdot\mathbf{i} = \mathbf{j}\cdot\mathbf{j} = \mathbf{k}\cdot\mathbf{k} = 1$ y $\mathbf{i}\cdot\mathbf{j} = \mathbf{i}\cdot\mathbf{k} = \mathbf{j}\cdot\mathbf{k} = 0$. Por tanto, $\mathbf{a}\cdot\mathbf{b} = 3\mathbf{i}\cdot 2\mathbf{i} + 1\mathbf{j}\cdot(-1\mathbf{j}) - 2\mathbf{k}\cdot 4\mathbf{k} = -3$.

La otra forma en la que se pueden multiplicar los vectores es el producto vectorial, también llamado producto cruz. El vector multiplicación los dos vectores da lugar a un vector, mientras que la multiplicación escalar de dos vectores da lugar a un escalar. El producto cruz se define por la ecuación

$$\mathbf{a} \times \mathbf{b} = \mathbf{c}|\mathbf{a}||\mathbf{b}|\,\mathrm{sen}\,\alpha \qquad (A.53)$$

Nótese que $\mathbf{a} \times \mathbf{b} = -\mathbf{b} \times \mathbf{a}$ como se muestra en la Figura A.13. En contraste, $\mathbf{a}\cdot\mathbf{b} = \mathbf{b}\cdot\mathbf{a}$.

En la Ecuación (A.53), **c** es un vector de longitud unidad que es perpendicular al plano que contiene **a** y **b** y tiene dirección positiva obtenida usando la regla de la mano derecha (*Véase* Capítulo 18) y α es el ángulo entre **a** y **b.**

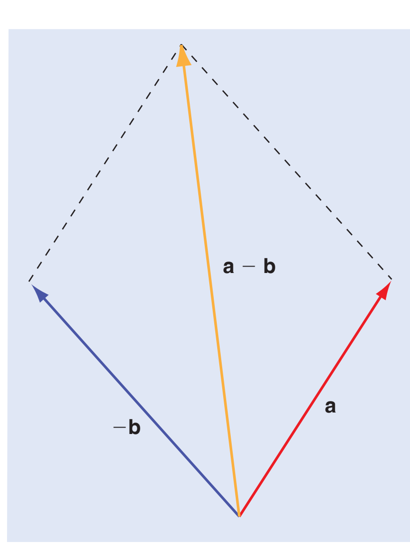


FIGURA A.12

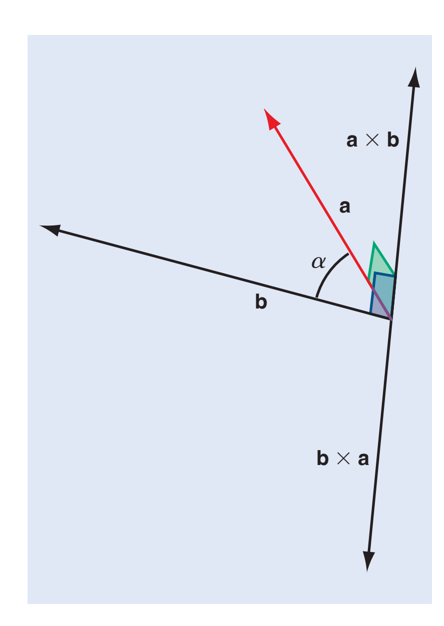


FIGURA A.13

El producto cruz entre dos vectores tridimensionales **a** y **b** está dado por

$$\begin{aligned}\mathbf{a}\times\mathbf{b} &= (a_x\mathbf{i}+a_y\mathbf{j}+a_z\mathbf{k})\times(b_x\mathbf{i}+b_y\mathbf{j}+b_z\mathbf{k}) \\ &= a_x\mathbf{i}\times b_x\mathbf{i}+a_x\mathbf{i}\times b_y\mathbf{j}+a_x\mathbf{i}\times b_z\mathbf{k}+a_y\mathbf{j}\times b_x\mathbf{i}+a_y\mathbf{j}\times b_y\mathbf{j}+a_y\mathbf{j}\times b_z\mathbf{k} \\ &\quad + a_z\mathbf{k}\times b_x\mathbf{i}+a_z\mathbf{k}\times b_y\mathbf{j}+a_z\mathbf{k}\times b_z\mathbf{k}\end{aligned} \tag{A.54}$$

Sin embargo, usando la definición de producto cruz en la Ecuación (A.53),

$$\begin{gathered}\mathbf{i}\times\mathbf{i}=\mathbf{j}\times\mathbf{j}=\mathbf{k}\times\mathbf{k}=0\,, \quad \mathbf{i}\times\mathbf{j}=\mathbf{k}, \quad \mathbf{i}\times\mathbf{k}=-\mathbf{j} \\ \mathbf{j}\times\mathbf{i}=-\mathbf{k}, \quad \mathbf{j}\times\mathbf{k}=\mathbf{i}, \quad \mathbf{k}\times\mathbf{i}=\mathbf{j}, \quad \mathbf{k}\times\mathbf{j}=-\mathbf{i}\end{gathered}$$

Por tanto, la Ecuación (A.54) se simplifica a

$$\mathbf{a}\times\mathbf{b}=(a_yb_z-a_zb_y)\mathbf{i}+(a_zb_x-a_xb_z)\mathbf{j}+(a_xb_y-a_yb_x)\mathbf{k} \tag{A.55}$$

Como veremos en la Sección A.7, hay una forma simple de calcular productos cruz, usando determinantes.

El momento angular $\mathbf{l}=\mathbf{r}\times\mathbf{p}$ es de particular interés en Química Cuántica, porque los electrones *s*, *p* y *d* se distinguen por sus momentos angulares orbitales. Para el ejemplo de la partícula rotando en un anillo, descrita al comienzo de esta Sección, el vector momento angular apunta hacia afuera en una dirección perpendicular al plano de la página. en analogía a la Ecuación (A.55),

$$\mathbf{l}=\mathbf{r}\times\mathbf{p}=(yp_z-zp_y)\mathbf{i}+(zp_x-xp_z)\mathbf{j}+(xp_y-yp_x)\mathbf{k}$$

A.6 Derivadas parciales

En esta Sección, discutimos el cálculo diferencial que depende de varias variables independientes. Consideremos el volumen de un cilindro de radio r y altura h, para el que

$$V=f(r,h)=\pi r^2h \tag{A.56}$$

donde V se puede escribir en función de dos variables r y h. El cambio de V con un cambio de r o h está dado por las derivadas parciales

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_h &= \lim_{\Delta r\to 0}\frac{V(r+\Delta r,h)-V(r,h)}{\Delta r}=2\pi rh \\ \left(\frac{\partial V}{\partial h}\right)_r &= \lim_{\Delta h\to 0}\frac{V(r,h+\Delta h)-V(r,h)}{\Delta h}=\pi r^2\end{aligned} \tag{A.57}$$

El subíndice h de $(\partial V/\partial r)_h$ nos recuerda que h se mantiene constante en la diferenciación. Las derivadas parciales de la Ecuación (A.57) nos permite determinar cómo cambia una función cuando cambia una de sus variables. ¿Cómo cambia V si cambiasen los valores en ambas variables? En este caso, V cambia a $V + dV$ donde

$$dV=\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_h dr+\left(\frac{\partial V}{\partial h}\right)_r dh \tag{A.58}$$

Estas derivadas parciales son útiles para calcular el error de la función que resulta, a partir de los errores de las medidas de las variables individuales. Por ejemplo, el error relativo del volumen del cilindro está dado por

$$\frac{dV}{V}=\frac{1}{V}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_h dr+\left(\frac{\partial V}{\partial h}\right)_r dh\right]=\frac{1}{\pi r^2h}[2\pi rh\,dr+\pi r^2dh]=\frac{2dr}{r}+\frac{dh}{h}$$

Esta ecuación muestra que un error relativo dado en r genera un error relativo doble en V para un error relativo de h del mismo tamaño.

Podemos también tomar las derivadas segunda y tercera o derivadas superiores con respecto a cada una de las variables. Las derivadas parciales segundas mixtas son de particular interés. Las derivadas parciales mixtas de V están dadas por

$$\left(\frac{\partial}{\partial h}\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_h\right)_r = \left(\partial\left(\frac{\partial[\pi r^2 h]}{\partial r}\right)_h \Big/ \partial h\right)_r = \left(\frac{\partial[2\pi r h]}{\partial h}\right)_r = 2\pi r \tag{A.59}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\partial V}{\partial h}\right)_r\right)_h = \left(\partial\left(\frac{\partial[\pi r^2 h]}{\partial h}\right)_r \Big/ \partial r\right)_h = \left(\frac{\partial[\pi r^2]}{\partial r}\right)_h = 2\pi r$$

Para el caso específico de V, el orden en el que se diferencia la función no afecta al resultado. Una función tal se llama función de estado. Por tanto, para cualquier función de estado f de las variables x e y,

$$\left(\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial x}\right)_y\right)_x = \left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial y}\right)_x\right)_y \tag{A.60}$$

Debido a que la Ecuación (A.60) la satisfacen todas las funciones de estado, f, se puede usar para determinar si una función f es una función de estado.

Demostramos como calcular las derivadas parciales

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y, \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x, \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_y, \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_x, \left(\partial\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \Big/ \partial y\right)_x \quad \text{y} \quad \left(\partial\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \Big/ \partial x\right)_y$$

para la función $f(x,y) = ye^{ax} + xy\cos x + y\ln xy$, donde a es una constante real:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = aye^{ax} + \frac{y}{x} + y\cos x - xy\,\text{sen}x, \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = 1 + e^{ax} + x\cos x + \ln xy$$

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_y = a^2 ye^{ax} - \frac{y}{x^2} - 2y\,\text{sen}\,x - xy\cos x, \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_x = \frac{1}{y}$$

$$\left(\partial\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \Big/ \partial y\right)_x = ae^{ax} + \frac{1}{x} + \cos x - x\,\text{sen}x, \left(\partial\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \Big/ \partial x\right)_y = ae^{ax} + \frac{1}{x} + \cos x - x\,\text{sen}x$$

Como hemos demostrado que

$$\left(\partial\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \Big/ \partial y\right)_x = \left(\partial\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \Big/ \partial x\right)_y$$

$f(x,y)$ es una función de estado de las variables x e y.

Mientras las derivadas parciales nos dicen cómo cambia la función si cambia el valor de una de las variables, la diferencial total nos dice cómo cambia la función cuando todas las variables cambian simultáneamente. La diferncial total de la función $f(x,y)$ se define por

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy \tag{A.61}$$

La diferencial total de la función usada anteriormente se calcula como sigue:

$$df = \left(aye^{ax} + \frac{y}{x} + y\cos x - xy\,\text{sen}x\right)dx + (1 + e^{ax} + x\cos x + \log xy)dy$$

Se usan frecuentemente otros dos resultados importantes del cálculo diferencial multivariante. Para una función $z = f(x, y)$, que se puede reagrupar como $x = g(y, z)$ o $y = h(x, z)$,

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z} \tag{A.62}$$

El otro resultado importante que se usa frecuentemente, es la regla cíclica:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \tag{A.63}$$

Consideremos un ejemplo adicional del cálculo de las derivadas parciales de una función, obtenidas en Mecánica Cuántica. La ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno toma la forma

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi(r,\theta,\phi)}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2 \operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial\psi(r,\theta,\phi)}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial^2\psi(r,\theta,\phi)}{\partial\phi^2}\right]$$
$$-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi(r,\theta,\phi) = E\psi(r,\theta,\phi)$$

Nótese que cada uno de los tres primeros términos del primer miembro de la ecuación implica la derivación parcial con respecto a una de las variables r, θ y ϕ. Dos de las soluciones de esta ecuación diferencial son $(r/a_0)e^{-r/2a_0}\operatorname{sen}\theta e^{\pm i\phi}$. Cada uno de estos términos se evalúa por separado para demostrar cómo se efectúan las derivadas parciales en la Mecánica Cuántica. Pese a que este es un ejercicio más complejo que los presentados anteriormente, proporciona una buena práctica de la derivación parcial. En el primer término, la derivada parcial se toma con respecto a r:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\sqrt{64\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\left(\frac{r}{a_0}e^{-r/2a_0}\operatorname{sen}\theta e^{\pm i\phi}\right)}{\partial r}\right)\right]$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\sqrt{64\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\operatorname{sen}\theta e^{\pm i\phi}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\left(\frac{r}{a_0}e^{-r/2a_0}\right)}{\partial r}\right)\right]$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\sqrt{64\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\operatorname{sen}\theta e^{\pm i\phi}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\left(\frac{1}{a_0}e^{-r/2a_0}-\left(r/2a_0^2\right)e^{-r/2a_0}\right)\right)\right]$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\sqrt{64\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\operatorname{sen}\theta e^{\pm i\phi}\left[\frac{1}{r^2}\left(\begin{array}{l}-r^2\frac{e^{-r/2a_0}}{a_0^2}+r^3\frac{e^{-r/2a_0}}{4a_0^3}+2r\frac{e^{-r/2a_0}}{a_0}\\ -2r^2\frac{e^{-r/2a_0}}{a_0^2}\end{array}\right)\right]$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\sqrt{64\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\operatorname{sen}\theta e^{\pm i\phi}e^{-r/2a_0}\frac{(8a_0^2-8a_0r+r^2)}{4a_0^3 r}$$

La derivada parcial con respecto a θ es más fácil, porque los términos que dependen de r y ϕ son constantes:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\sqrt{64\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left[\frac{1}{r^2\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial\left(\frac{r}{a_0}e^{-r/2a_0}\operatorname{sen}\theta e^{\pm i\phi}\right)}{\partial\theta}\right)\right]$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\sqrt{64\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\frac{r}{a_0}e^{-r/2a_0}e^{\pm i\phi}\left[\frac{1}{r^2\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial(\operatorname{sen}\theta)}{\partial\theta}\right)\right]$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\sqrt{64\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\frac{r}{a_0}e^{-r/2a_0}e^{\pm i\phi}\left[\frac{1}{r^2 \operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\operatorname{sen}\theta\cos\theta)\right]$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\sqrt{64\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\frac{r}{a_0}e^{-r/2a_0}e^{\pm i\phi}\left[\frac{1}{r^2 \operatorname{sen}\theta}(\cos^2\theta - \operatorname{sen}^2\theta)\right]$$

La derivada parcial con respecto a ϕ tampoco es difícil, porque los términos que dependen de r y θ son constantes:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\sqrt{64\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left[\frac{1}{r^2 \operatorname{sen}\theta}\frac{\partial^2 \frac{r}{a_0}e^{-r/2a_0}\operatorname{sen}\theta e^{\pm i\phi}}{\partial\phi^2}\right]$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\sqrt{64\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\frac{r}{a_0}e^{-r/2a_0}\frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial^2 e^{\pm i\phi}}{\partial\phi^2}\right]$$

$$= \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\sqrt{64\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\frac{r}{a_0}e^{-r/2a_0}\frac{1}{r^2}\left[e^{\pm i\phi}\right]$$

A.7 Trabajo con determinantes

Un determinante de n-ésimo orden es una matriz cuadrada $n \times n$ de números simbólicamente encerrados entre líneas verticales. Se muestra un determinante de quinto orden con el indexado convencional de los elementos de la matriz:

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} & a_{15} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} & a_{25} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} & a_{35} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} & a_{45} \\ a_{51} & a_{52} & a_{53} & a_{54} & a_{55} \end{vmatrix} \tag{A.64}$$

Un determinante de 2×2 tiene el valor que se define en la Ecuación (A.65). Se obtiene multiplicando los elementos de la diagonal conectados por una línea con una pendiente negativa y se resta el producto de los elementos de la diagonal conectados por una linea con pendiente positiva.

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} \tag{A.65}$$

El valor de un determinante de orden elevado se obtiene desarrollando el determinante en términos de determinantes de orden más bajo. Esto se hace usando el método de los cofactores. Ilustramos el uso del método de los cofactores reduciendo un determinante 3×3 a la suma de dos determianntes 2×2. En el proceso de reducción se puede usar cualquier fila o columna. La receta se detalla en esta ecuación:

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = (-1)^{1+1}a_{11}\begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} + (-1)^{1+2}a_{12}\begin{vmatrix} a_{21} & a_{23} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} \tag{A.66}$$

$$+ (-1)^{1+3}a_{13}\begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} \\ a_{31} & a_{32} \end{vmatrix}$$

$$= a_{11}\begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} - a_{12}\begin{vmatrix} a_{21} & a_{23} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + a_{13}\begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} \\ a_{31} & a_{32} \end{vmatrix}$$

Cada término de la suma se obtiene del producto de uno de los tres elementos de la primera fila, $(-1)^{m+n}$, donde m y n son los índices de la fila y columna que designan los ele-

mentos y se obtiene el determinante 2×2 omitiendo la fila y columna completas a las que pertenece el elemento concreto. El producto $(-1)^{m+n}$ y el determinante 2×2 se denominan cofactor del elemento utilizado en la reducción. Por ejemplo, el valor del siguiente determinante 3×3 se obtiene usando los cofactores de la segunda fila:

$$\begin{vmatrix} 1 & 3 & 4 \\ 2 & -1 & 6 \\ -1 & 7 & 5 \end{vmatrix} = (-1)^{2+1} 2 \begin{vmatrix} 3 & 4 \\ 7 & 5 \end{vmatrix} + (-1)^{2+2}(-1) \begin{vmatrix} 1 & 4 \\ -1 & 5 \end{vmatrix} + (-1)^{2+3} 6 \begin{vmatrix} 1 & 3 \\ -1 & 7 \end{vmatrix}$$

$$= -1 \times 2 \times (-13) + 1 \times (-1) \times 9 + (-1) \times 6 \times 10 = -43$$

Si el determinante inicial es de orden mayor que 3, las reducciones secuenciales múltiples, como se ha indicado anteriormente lo reducen en un orden cada paso hasta obtener una suma de determinantes 2×2.

La principal utilidad de los determinantes es la resolución de las ecuaciones lineales. Se obtiene un sistema de ecuaciones en la evaluación de las energías de una serie de orbitales moleculares obtenidos por combinación de un conjunto de orbitales atómicos. Antes de ilustrar este método, vamos a ver algunas propiedades importantes de los determinantes que necesitamos para resolver un sistema de ecuaciones simultáneas.

Propiedad I El valor de un determinante no se altera si cada fila se convierte en una columna o viceversa, siempre que se mantenga el orden original. Esto quiere decir que la n-ésima fila se convierte en la n-ésima columna. Esta propiedad se ilustra usando determinantes 2×2 y 3×3:

$$\begin{vmatrix} 2 & 1 \\ 3 & -1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 2 & 3 \\ 1 & -1 \end{vmatrix} = -5 \text{ y } \begin{vmatrix} 1 & 3 & 4 \\ 2 & -1 & 6 \\ -1 & 7 & 5 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 2 & -1 \\ 3 & -1 & 7 \\ 4 & 6 & 5 \end{vmatrix} = -43$$

Propiedad II Si se intercambian dos filas o dos columnas, el signo del determinante cambia. Por ejemplo,

$$\begin{vmatrix} 2 & 1 \\ 3 & -1 \end{vmatrix} = -5, \text{pero} \begin{vmatrix} 1 & 2 \\ -1 & 3 \end{vmatrix} = +5 \text{ y } \begin{vmatrix} 1 & 3 & 4 \\ 2 & -1 & 6 \\ -1 & 7 & 5 \end{vmatrix} = -43, \text{pero} \begin{vmatrix} 2 & -1 & 6 \\ 1 & 3 & 4 \\ -1 & 7 & 5 \end{vmatrix} = +43$$

Propiedad III Si dos filas o columnas de un determinante son idénticas, el valor del determinante es cero. Por ejemplo,

$$\begin{vmatrix} 2 & 1 \\ 2 & 1 \end{vmatrix} = 2 - 2 = 0 \text{ y } \begin{vmatrix} 1 & 1 & 4 \\ 2 & 2 & 6 \\ -1 & -1 & 5 \end{vmatrix} = (-1)^{2+1} 2 \begin{vmatrix} 1 & 4 \\ -1 & 5 \end{vmatrix} + (-1)^{2+2} 2 \begin{vmatrix} 1 & 4 \\ -1 & 5 \end{vmatrix}$$

$$+ (-1)^{2+3} 6 \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ -1 & -1 \end{vmatrix}$$

$$= -1 \times 2 \times 9 + 1 \times 2 \times 9 + (-1) \times 6 \times 0 = 0$$

Propiedad IV Si cada elemento de una fila o columna se multiplica por una constante, el valor del determiante se multiplica por una constante. Por ejemplo,

$$\begin{vmatrix} 2 & 1 \\ 3 & -1 \end{vmatrix} = -5 \text{ y } \begin{vmatrix} 8 & 4 \\ 3 & -1 \end{vmatrix} = -20 \text{ y } \begin{vmatrix} 1 & 2 & -1 \\ 3 & -1 & 7 \\ 4 & 6 & 5 \end{vmatrix} = -43 \text{ y } \begin{vmatrix} 1 & 3\sqrt{2} & 4 \\ 2 & -\sqrt{2} & 6 \\ -1 & 7\sqrt{2} & 5 \end{vmatrix} = -43\sqrt{2}$$

Propiedad V El valor de un determiante no se altera si una fila o columna se multiplica por un número arbitrario y se suma a otra fila o columna. Por ejemplo,

$$\begin{vmatrix} 2 & 1 \\ 3 & -1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 2+1 & 1 \\ 3-1 & -1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 2 & 1 \\ 3 & -1 \end{vmatrix} = -5 \text{ y}$$

$$\begin{vmatrix} 1 & 3 & 4 \\ 2 & -1 & 6 \\ -1 & 7 & 5 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 3 & 4 \\ 2-1 & -1+7 & 6+5 \\ -1 & 7 & 5 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 3 & 4 \\ 2 & -1 & 6 \\ -1 & 7 & 5 \end{vmatrix} = -43$$

¿Cuál es la utilidad de los determinantes? Esta cuestión se puede responder ilustrando cómo se pueden usar los determinantes para resolver sistemas de ecuaciones lineales:

$$\begin{aligned} x + y + z &= 10 \\ 3x + 4y - z &= 12 \\ -x + 2y + 5z &= 26 \end{aligned} \tag{A.67}$$

Este sistema de ecuaciones se resuelve construyendo primero el determinante 3 × 3 que es la matriz de los coeficientes de x, y y z:

$$\mathbf{D}_{coeficientes} = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 3 & 4 & -1 \\ -1 & 2 & 5 \end{vmatrix} \tag{A.68}$$

Ahora imaginemos que multiplicamos la primera columna por x. Esto cambia el valor del determinante según hemos dicho en la Propiedad IV:

$$\begin{vmatrix} 1x & 1 & 1 \\ 3x & 4 & -1 \\ -1x & 2 & 5 \end{vmatrix} = x\mathbf{D}_{coeficientes} \tag{A.69}$$

A continuación añadimos a la primera columna de $x\mathbf{D}_{coeficientes}$ la segunda columna de $\mathbf{D}_{coeficientes}$ multiplicada por y, y la tercera columna multiplicada por z. De acuerdo con las Propiedades IV y V, el valor del determinante no se altera. Por tanto,

$$\mathbf{D}_{c1} = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 3 & 4 & -1 \\ -1 & 2 & 5 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x+y+z & 1 & 1 \\ 3x+4y-z & 4 & -1 \\ -x+2y+5z & 2 & 5 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 10 & 1 & 1 \\ 12 & 4 & -1 \\ 26 & 2 & 5 \end{vmatrix} = x\mathbf{D}_{coeficientes} \tag{A.70}$$

Para obtener el tercer determinante en la ecuación previa, se usan las ecuaciones individuales de la Ecuación (A.67) para sustituir las constantes por la expresión algebraica en los determinantes previos. A partir de la ecuación previa, concluímos que

$$x = \frac{\mathbf{D}_{c1}}{\mathbf{D}_{coeficientes}} = \frac{\begin{vmatrix} 10 & 1 & 1 \\ 12 & 4 & -1 \\ 26 & 2 & 5 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 3 & 4 & -1 \\ -1 & 2 & 5 \end{vmatrix}} = 3$$

Para determinar y y z, se puede seguir el mismo procedimiento, pero sustituyendo en las columnas 2 y 3, respectivamente. El primer paso en cada caso es multiplicar todos los elementos de la segunda (tercera) fila por $y(z)$. Si lo hacemos, obtenemos los determinantes $\mathbf{D}_{c2}$ y $\mathbf{D}_{c3}$:

$$\mathbf{D}_{c2} = \begin{vmatrix} 1 & 10 & 1 \\ 3 & 12 & -1 \\ -1 & 26 & 5 \end{vmatrix} \quad \text{y} \quad \mathbf{D}_{c3} = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 10 \\ 3 & 4 & 12 \\ -1 & 2 & 26 \end{vmatrix}$$

y concluímos que

$$y=\frac{\mathbf{D}_{c2}}{\mathbf{D}_{coeficientes}}=\frac{\begin{vmatrix}1 & 10 & 1\\ 3 & 12 & -1\\ -1 & 26 & 5\end{vmatrix}}{\begin{vmatrix}1 & 1 & 1\\ 3 & 4 & -1\\ -1 & 2 & 5\end{vmatrix}}=2 \quad \text{y} \quad z=\frac{\mathbf{D}_{c3}}{\mathbf{D}_{coeficientes}}=\frac{\begin{vmatrix}1 & 1 & 10\\ 3 & 4 & 12\\ -1 & 2 & 26\end{vmatrix}}{\begin{vmatrix}1 & 1 & 1\\ 3 & 4 & -1\\ -1 & 2 & 5\end{vmatrix}}=5$$

Este método de resolver un sistema de ecuaciones lineal se conoce como método de Cramer.

Si son cero todas las constantes del sistema, como en las Ecuaciones A.71a y A.71b,

$$\begin{aligned} x + y + z &= 0\\ 3x + 4y - z &= 0\\ -x + 2y + 5z &= 0 \end{aligned} \tag{A.71a}$$

$$\begin{aligned} 3x - y + 2z &= 0\\ -x + y - z &= 0\\ (1+\sqrt{2})x + (1-\sqrt{2})y + \sqrt{2z} &= 0 \end{aligned} \tag{A.71b}$$

todos los determinantes $\mathbf{D}_{c1}$, $\mathbf{D}_{c2}$ y $\mathbf{D}_{c3}$ valen cero. Un conjunto obvio de soluciones es $x = 0$, $y = 0$ y $z = 0$. Para la mayor parte de problemas en Física y Química, esta solucione no tienen sigificado físico y se denomina solución trivial. Sólo existen soluciones distintas de la trivial si se satisface la ecuación $\mathbf{D}_{coeficentes} = 0$. No hay solución distinta de la trivial para el sistema de ecuaciones de la Ecuación A.71a porque $\mathbf{D}_{coeficientes} \neq 0$. Hay un conjunto de soluciones no trivial para el sistema de Ecuaciones A.71b, porque en este caso $\mathbf{D}_{coeficientes} = 0$.

Los determinantes ofrecen una via conveniente para calcular los productos cruz de dos vectores, como se discute en la Sección A.5. Se usa la siguiente receta:

$$\mathbf{a}\times\mathbf{b}=\begin{vmatrix}\mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k}\\ a_x & a_y & a_z\\ b_x & b_y & b_z\end{vmatrix}=\mathbf{i}\begin{vmatrix}a_y & a_z\\ b_y & b_z\end{vmatrix}-\mathbf{j}\begin{vmatrix}a_x & a_z\\ b_x & b_z\end{vmatrix}+\mathbf{k}\begin{vmatrix}a_x & a_y\\ b_x & b_y\end{vmatrix} \tag{A.72}$$

$$=(a_y b_z - a_z b_y)\mathbf{i} + (a_z b_x - a_x b_z)\mathbf{j} + (a_x b_y - a_y b_x)\mathbf{k}$$

Nótese que teniendo en cuenta la Propiedad II, se puede demostrar que $\mathbf{b}\times\mathbf{a} = -\mathbf{a}\times\mathbf{b}$.

A.8 Trabajo con matrices

Los quimico físicos usan profusamente matrices. Las matrices se pueden usar para representar las operaciones de simetría en la aplicación de la teoría de grupos a problemas relacionados con la simetría molecular. También se pueden usar para obtener las energías de los orbitales moleculares formados mediante combinación lineal de orbitales atómicos. A continuación ilustramos el uso de matrices para representar la operación de rotación que se encuentra frecuentemente en las consideraciones de simetría molecular.

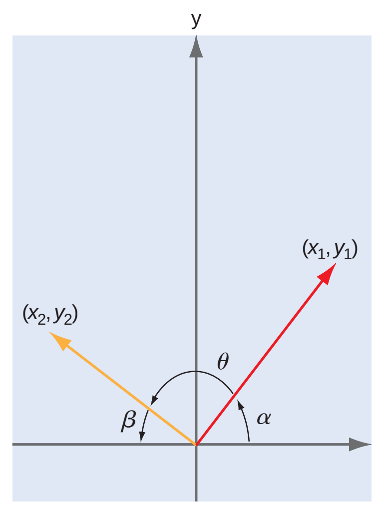


FIGURA A.14

Consideremos la rotación de un vector en tres dimensiones en torno al eje z. Como la componente z del vector queda inalterada en esta operación, necesitamos considerar solamente el efecto de la operación de rotación del vector bidimensional formado por la proyección del vector tridimensional en el plano x–y. La tranformación se puede representar por $(x_1, y_1, z_1) \rightarrow (x_2, y_2, z_1)$. El efecto de la operación sobre las componentes x e y del vector se muestra en la Figura A.14.

A continuación, se deducen las relaciones entre (x_1, y_1, z_1), (x_2, y_2, z_1), la magnitud del radio vector r, y los ángulos α y β, basados en la figura precedente. La magnitud del radio vector r es

$$r=\sqrt{x_1^2+y_1^2+z_1^2}=\sqrt{x_2^2+y_2^2+z_1^2} \tag{A.73}$$

Pese a que cambian los valores de x e y con la rotación, r queda inalterada con esta operación. La relación entre x, y, r, α y β vienen dadas por

$$\theta = 180^\circ - \alpha - \beta \tag{A.74}$$
$$x_1 = r\cos\alpha, \qquad y_1 = r\,\text{sen}\,\alpha$$
$$x_2 = -r\cos\beta, \qquad y_1 = r\,\text{sen}\,\beta$$

En la discusión que sigue, se usan estas identidades:

$$\cos(\alpha \pm \beta) = \cos\alpha\cos\beta \mp \text{sen}\,\alpha\,\text{sen}\,\beta \tag{A.75}$$
$$\text{sen}(\alpha \pm \beta) = \text{sen}\,\alpha\cos\beta \pm \cos\alpha\,\text{sen}\,\beta$$

A partir de la Figura A.14, se puede usar la siguiente relación entre x_2, x_1 y y_1 para deducir las identidades de la Ecuación (A.75):

$$\begin{aligned} x_2 &= -r\cos\beta = -r\cos(180^\circ - \alpha - \theta) \\ &= r\,\text{sen}\,180^\circ\,\text{sen}(-\theta - \alpha) - r\cos 180^\circ\cos(-\theta - \alpha) \\ &= r\cos(-\theta - \alpha) = r\cos(\theta + \alpha) = r\cos\theta\cos\alpha - r\,\text{sen}\,\theta\,\text{sen}\,\alpha \\ &= x_1\cos\theta - y_1\,\text{sen}\,\theta \end{aligned} \tag{A.76}$$

Usando el mismo procedimiento, se puede deducir la siguiente relación entre y_2, x_1 y y_1:

$$y_2 = x_1\,\text{sen}\,\theta + y_1\cos\theta \tag{A.77}$$

A continuación, se combinan estos resultados para escribir las siguientes ecuaciones que relacionan x_2, y_2 y z_2 con x_1, y_1 y z_1:

$$\begin{aligned} x_2 &= x_1\cos\theta - y_1\,\text{sen}\,\theta \\ y_2 &= x_1\,\text{sen}\,\theta + y_1\cos\theta \\ z_2 &= 0x_1 + 0y_1 + z_1 \end{aligned} \tag{A.78}$$

En este momento se puede introducir el concepto de matriz.Una matriz $n \times m$ es un arreglo de números, funciones u operadores que pueden sufrir operaciones matemáticas tales como la suma y multiplicación con otra. La operación de interés para nosotros al considerar la rotación en torno al eje z es la multiplicación de matrices. Ilustramos cómo las matrices, designadas con letras en negrita, tales como **A,** se multiplican usando matrices 2×2 como ejemplo.

$$\mathbf{AB} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11}b_{11} + a_{12}b_{21} & a_{11}b_{12} + a_{12}b_{22} \\ a_{21}b_{11} + a_{22}b_{21} & a_{21}b_{12} + a_{22}b_{22} \end{pmatrix} \tag{A.79}$$

Usando ejemplos numéricos,

$$\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ -3 & 4 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 6 \\ 2 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 & 11 \\ 5 & -22 \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad \begin{pmatrix} 1 & 6 \\ 2 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -5 \\ 3 \end{pmatrix}$$

Ahora consideramos las coordenadas inicial y final (x_1, y_1, z_1) y (x_2, y_2, z_1) como matrices 3×1 (x_1, y_1, z_1) y (x_2, y_2, z_2). En este caso, el sistema de ecuaciones de la Ecuación (A.78) se puede reescribir como

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\text{sen}\,\theta & 0 \\ \text{sen}\,\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} \tag{A.80}$$

Vemos que pueden representar al operador para la rotación en torno al eje z, R_z, como la siguiente matriz 3×3:

$$\mathbf{R}_z = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\text{sen}\,\theta & 0 \\ \text{sen}\,\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{A.81}$$

Se puede obtener el operador rotación para una rotación de 180° y de 120° evaluando las funciones seno y coseno para los apropiados valores de θ. Estos operadores rotación tienen la forma

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad \begin{pmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \text{respectivamente} \tag{A.82}$$

Una matriz especial, la matriz identidad designada por **I,** merece una mención adicional. La matriz identidad corresponde a una operación en la que nada cambia. La matriz que corresponde a la transformación $(x_1, y_1, z_1) \rightarrow (x_1, y_1, z_1)$ expresada en forma de ecuación como

$$\begin{aligned} x_2 &= x_1 + 0y_1 + 0z_1 \\ y_2 &= 0x_1 + y_1 + 0z_1 \\ z_2 &= 0x_1 + 0y_1 + z_1 \end{aligned} \tag{A.83}$$

es la matriz identidad

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

La matriz identidad es un ejemplo de una matriz diagonal. Tiene este nombre porque solamente son no nulos los elementos de la diagonal. En la matriz identidad de orden $n \times n$, todos los elementos diagonales tienen valor uno.

La operación que resulta de la operación secuencial de dos operaciones individuales representada por las matrices **A** y **B** es el producto de matrices: $\mathbf{C} = \mathbf{AB}$. Una caso interesante que ilustra esta relación es la rotación contra las agujas del reloj de un ángulo θ seguida por la rotación a favor de las agujas del reloj del mismo ángulo, que corresponde a la rotación $-\theta$. Como $\cos(-\theta) = \cos\theta$ y $\text{sen}\,\theta = -\text{sen}\,\theta$, la matriz de rotación $-\theta$ debe ser

$$\mathbf{R}_{-z} = \begin{pmatrix} \cos\theta & \text{sen}\theta & 0 \\ -\text{sen}\,\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{A.84}$$

Como la operación secuencial deja el vector inalterado, debe ser el caso que satisface que $\mathbf{R}_z\mathbf{R}_{-z} = \mathbf{R}_{-z}\mathbf{R}_z = \mathbf{I}$. Verificamos aquí que se satisface la primera de las relaciones:

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_z\mathbf{R}_{-z} &= \begin{pmatrix} \cos\theta & -\text{sen}\theta & 0 \\ \text{sen}\,\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\theta & \text{sen}\theta & 0 \\ -\text{sen}\,\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos^2\theta + \text{sen}^2\theta + 0 & \text{sen}\theta\cos\theta - \text{sen}\theta\cos\theta + 0 & 0 \\ \text{sen}\,\theta\cos\theta + \text{sen}\theta\cos\theta + 0 & \cos^2\theta + \text{sen}^2\theta + 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{A.85}$$

Cualquier matriz **B** que satisface la relación $\mathbf{AB} = \mathbf{BA} = \mathbf{I}$ se denomina matriz inversa de **A** y se designa por $\mathbf{A}^{-1}$. Las matrices inversas juegan un papel importante en la obtención de las energías de un conjunto de orbitales moleculares que es una combinación lineal de orbitales atómicos.

APÉNDICE B

Tablas de datos

Se recogen aquí las tablas de datos referenciadas en el texto y se da o bien la página que se incluye entre paréntesis o bien no se da la página y entonces está en este Apéndice.

Fuentes de datos

Las bases de datos de datos termodinámicos más extensas (y las abreviaturas recogidas en las tablas) son las siguientes:

HCP Lide, D. R., Ed., *Handbook of Chemistry and Physics,* 83rd ed. CRC Press, Boca Ratón, FL, 2002.

NIST Chemistry Webbook Linstrom, P. J., and W. G. Mallard, Eds., *NIST Chemistry Webbook: NIST Standard Reference Database Number 69.* National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, retrieved from http://webbook.nist.gov.

Las fuentes de datos adicionales usadas en las tablas incluyen las siguientes:

Bard Bard, A. J., R. Parsons, and J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution.* Marcel Dekker, New York, 1985.

DAL Blachnik, R., Ed., *D'Ans Lax Taschenbuch für Chemiker und Physiker,* 4th ed. Springer, Berlin, 1998.

HP Benenson, W., J. W. Harris, H. Stocker, and H. Lutz, *Handbook of Physics.* Springer, New York, 2002.

HTTD Lide, D. R., Ed., *CRC Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data.* CRC Press, Boca Ratón, FL, 1994.

TDOC Pedley, J. B., R. D. Naylor, and S. P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds.* Chapman and Hall, London, 1977.

TDPS Barin, I., *Thermochemical Data of Pure Substances.* VCH Press, Weinheim, 1989.

AS Alberty, R. A., and R. S. Silbey, *Physical Chemistry.* John Wiley & Sons, New York, 1992.

TABLA 2.2

Propiedades físicas de elementos seleccionados

Las densidades de los elementos no gaseosos se dan en condiciones estándar.

Sustancia	Peso atómico	Punto de fusión (K)	Punto de ebullición (K)	P° (kg m^{-3})	$C^\circ_{P,m}$ (J K^{-1} mol^{-1})	Estados de oxidación
Aluminio	26.982	933.47	2792.15	2698.9	25.4	3
Argón	39.948	83.79 tp (69 kPa)	87.30	—	20.79	
Azufre	32.066	388.36	717.75	1819	22.76	2, 4, 6
Bario	137.33	1000.15	2170.15	3620	28.07	2
Boro	10.811	2348.15	4273.15	2340	11.1	3
Bromo	79.904	265.95	331.95	3103	36.05	1, 3, 4, 5, 6
Calcio	40.078	1115.15	1757.15	1540	25.9	2
Carbono	12.011	4713.15 (12.4 GPa) 4762.15 tp (10.3 MPa)	4098.15 (grafito)	3513 (diamante) 2250 (grafito)	6.113 (diamante) 8.527 (grafito)	2, 4
Cesio	132.91	301.65	944.15	1930	32.20	1
Cinc	65.39	692.68	1180.15	7135	25.40	2
Cloro	35.453	171.65	239.11	—	33.95	1, 3, 4, 5, 6, 7
Cobre	63.546	1357.77	2835.15	8960	24.4	1, 2
Estaño	118.71	505.08	2879	7310	26.99	2, 4
Flúor	18.998	53.48 tp	85.03	—	31.30	1
Fósforo (blanco)	30.974	317.3	553.65	1823	23.84	3, 5
Helio	4.0026	0.95	4.22	—	20.79	
Hidrógeno	1.0079	13.81	20.28	—	28.84	1
Hierro	55.845	1811.15	3134.15	7874	25.10	2, 3
Iodo	126.90	386.85	457.55	4933	54.44	1, 3, 5, 7
Kripton	83.80	115.77 tp (73.2 kPa)	119.93	—	20.79	
Litio	6.941	453.65	1615.15	534	24.77	1
Magnesio	24.305	923.15	1363.15	1740	24.89	2
Manganeso	54.938	1519.15	2334.15	7300	26.3	2, 3, 4, 6, 7
Mercurio	200.59	234.31	629.88	13534	27.98	1, 2
Molibdemo	95.94	2896.15	4912.15	10222	23.90	2, 3, 4, 5, 6
Neón	20.180	24.54 tp 43 kPa)	27.07	—	20.79	
Niquel	58.693	1728.15	3186	8902	26.07	2, 3
Nitrógeno	14.007	63.15	77.36	—	29.12	1, 2, 3, 4, 5
Oro	196.97	1337.33	3129.15	19320	25.42	1, 3
Oxígeno	15.999	54.36	90.20	—	29.38	2
Paladio	106.42	1828.05	3236.15	11995	25.98	2, 4
Plata	107.87	1234.93	2435.15	10500	25.35	1
Platino	195.08	2041.55	4098.15	21500	25.85	2, 4, 6
Plomo	207.2	600.61	2022.15	11343	26.44	2, 4
Potasio	39.098	336.65	1032.15	890	29.58	1
Renio	186.21	3459.15	5869.15	20800	25.31	2, 4, 5, 6, 7
Rodio	102.91	2237.15	3968.15	12410	24.98	2, 3, 4
Rutenio	101.07	2607.15	4423.15	12100	24.04	3, 4, 5, 6, 8
Silicio	28.086	1687.15	3538.15	2330	20.00	4
Sodio	22.990	370.95	1156.15	971	28.24	1
Titanio	47.867	1941.15	3560.15	4506	25.05	2, 3, 4
Vanadio	50.942	2183.15	3680.15	6000	24.89	2, 3, 4, 5
Xenón	131.29	161.36 tp (81.6 kPa)	165.03	—	20.79	2, 4, 6, 8

Fuentes: HCP y DAL.

TABLA 2.3

Propiedades físicas de compuestos seleccionados

Las densidades de los compuestos no gaseosos se dan en condiciones estándar.

Fórmula	Nombre	Peso Molecular	Punto de Fusión (K)	Punto de ebullición (K)	Densidad ρ° (kg m^{-3})	Capacidad calorífica $C^\circ_{P,m}$ (J K^{-1} mol^{-1})
CO (*g*)	Monóxido de carbono	28.01	68.13	81.65	—	29.1
$COCl_2$ (*g*)	Fosgeno	98.92	145.4	281	—	
CO_2 (*g*)	Dióxido de carbono	44.01	216.6 tp	194.75	—	37.1
D_2O (*l*)	Óxido de deuterio	20.03	277	374.6	1108	
HCl (*g*)	Cloruro de hidrógeno	36.46	158.98	188.15	—	29.1
HF (*g*)	Fluoruro de hidrógeno	20.01	189.8	293.15	—	
H_2O	Agua	18.02	273.15	373.15	998(*l*) 20°C 917(*s*) 0°C	75.3(*l*) 36.2(*s*)
H_2O_2 (*l*)	Peróxido de hidrógeno	34.01	272.72	423.35	1440	43.1
H_2SO_4 (*l*)	Ácido sulfúrico	98.08	283.46	610.15	1800	
KBr (*s*)	Bromuro potásico	119.00	1007.15	1708.15	2740	52.3
KCl (*s*)	Cloruro potásico	74.55	1044.15		1988	51.3
KI (*s*)	Ioduro potásico	166.0	954.15	1596.15	3120	52.9
$NaCl$ (*s*)	Cloruro sódico	58.44	1073.85	1738.15	2170	50.5
NH_3 (*g*)	Amoniaco	17.03	195.42	239.82	—	35.1
SO_2 (*g*)	Dióxido de azufre	64.06	197.65	263.10	—	39.9
CCl_4 (*l*)	Tetracloruro de carbono	153.82	250.3	349.8	1594	131.3
CH_4 (*g*)	Metano	16.04	90.75	111.65	—	35.7
$HCOOH$ (*l*)	Ácido fórmico	46.03	281.45	374.15	1220	99.04
CH_3OH (*l*)	Metanol	32.04	175.55	337.75	791.4	81.1
CH_3CHO (*l*)	Acetaldehido	44.05	150.15	293.25	783.4	89.0
CH_3COOH	Ácido acético	60.05	289.6	391.2	1044.6	123.1
CH_3COCH_3 (*l*)	Acetona	58.08	178.5	329.2	789.9	125.45
C_2H_5OH (*l*)	Etanol	46.07	158.8	351.5	789.3	112.3
C_3H_7OH (*l*)	1-Propanol	60.10	147.05	370.35	799.8	156.5
$C_4H_{11}OH$ (*l*)	1-Butanol	74.12	183.35	390.85	809.8	176.9
$C_5H_5NH_2$ (*l*)	Piridina	79.10	231.55	388.35	981.9	193
C_5H_{12} (*l*)	Pentano	72.15	143.45	309.15	626.2	167.2
$C_5H_{11}OH$ (*l*)	1-Pentanol	88.15	194.25	411.05	814.4	207.5
C_6H_{12} (*l*)	Ciclohexano	84.16	279.6	353.9	773.9	156.0
C_6H_5CHO (*l*)	Benzaldehido	106.12	247.15	452.15	1041.5	172.0
C_6H_5COOH (*s*)	Ácido benzoico	122.12	395.55	522.35	1265.9	147.8
$C_6H_5CH_3$ (*l*)	Tolueno	92.14	178.2	383.8	866.9	157.1
$C_6H_5NH_2$ (*l*)	Anilina	93.13	267	457	1021.7	194.1
C_6H_5OH (*s*)	Fenol	94.11	314.05	454.95	1057.6	127.2
C_6H_6 (*l*)	Benceno	78.11	278.6	353.3	876.5	135.7
1,2-$(CH_3)_2C_6H_5$ (*l*)	*o*-Xileno	106.17	248	417.6	880.2	187.7
C_8H_{18} (*l*)	Octano	114.23	216.35	398.75	698.6	254.7

Fuentes: HCP y TDOC.

TABLA 2.4

Capacidad calorífica molar, $C_{P,m}$, de gases en el intervalo 298–800 K

Dada por

$$C_{P,m}(\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}) = A(1) + A(2)\frac{T}{\mathrm{K}} + A(3)\frac{T^2}{\mathrm{K}^2} + A(4)\frac{T^3}{\mathrm{K}^3}$$

Nótese que $C_{P,m}$ para sólidos y líquidos a 298.15 K se da en las Tablas 2.1 y 2.2.

Nombre	Fórmula	C_P° (298.15 K) en $\mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}$	$A(1)$	$A(2)$	$A(3)$	$A(4)$
Gases monoatómicos	He, Ne, Ar, Xe, O, H, entre otros	20.79	20.79			
Bromo	Br_2	36.05	30.11	0.03353	-5.5009×10^{-5}	3.1711×10^{-8}
Cloro	Cl_2	33.95	22.85	0.06543	-1.2517×10^{-4}	1.1484×10^{-7}
Monóxido de carbono	CO	29.14	31.08	-0.01452	3.1415×10^{-5}	-1.4973×10^{-8}
Dióxido de carbono	CO_2	37.14	18.86	0.07937	-6.7834×10^{-5}	2.4426×10^{-8}
Flúor	F_2	31.30	23.06	0.03742	-3.6836×10^{-5}	1.351×10^{-8}
Hidrógeno	H_2	28.84	22.66	0.04381	-1.0835×10^{-4}	1.1710×10^{-7}
Agua	H_2O	33.59	33.80	-0.00795	2.8228×10^{-5}	-1.3115×10^{-8}
Bromuro de hidrógeno	HBr	29.13	29.72	-0.00416	7.3177×10^{-6}	
Cloruro de hidrógeno	HCl	29.14	29.81	-0.00412	6.2231×10^{-6}	
Fluoruro de hidrógeno	HF	29.14	28.94	0.00152	-4.0674×10^{-6}	$\times 3.8970 \times 10^{-9}$
Amoniaco	NH_3	35.62	29.29	0.01103	4.2446×10^{-5}	-2.7706×10^{-8}
Nitrógeno	N_2	29.13	30.81	-0.01187	2.3968×10^{-5}	-1.0176×10^{-8}
	NO	29.86	33.58	-0.02593	5.3326×10^{-5}	-2.7744×10^{-8}
	NO_2	37.18	32.06	-0.00984	1.3807×10^{-4}	-1.8157×10^{-7}
Oxígeno	O_2	29.38	32.83	-0.03633	1.1532×10^{-4}	-1.2194×10^{-7}
Dióxido de azufre	SO_2	39.83	26.07	0.05417	2.6774×10^{-5}	
Metano	CH_4	35.67	30.65	-0.01739	1.3903×10^{-4}	8.1395×10^{-8}
Metanol	CH_3OH	44.07	26.53	0.03703	9.451×10^{-5}	-7.2006×10^{-8}
Etino	C_2H_2	44.05	10.82	0.15889	-1.8447×10^{-4}	8.5291×10^{-8}
Eteno	C_2H_4	42.86	8.39	0.12453	-2.5224×10^{-5}	-1.5679×10^{-8}
Etano	C_2H_6	52.38	6.82	0.16840	-5.2347×10^{-5}	
Propano	C_3H_8	73.52	0.56	0.27559	-1.0355×10^{-4}	
Butano	C_4H_{10}	101.01	172.02	-1.08574	4.4887×10^{-3}	-6.5539×10^{-6}
Pentano	C_5H_{12}	120.11	2.02	0.44729	-1.7174×10^{-4}	
Benceno	C_6H_6	82.39	-46.48	0.53735	-3.8303×10^{-4}	1.0184×10^{-7}
Hexano	C_6H_{12}	142.13	-13.27	0.61995	-3.5408×10^{-4}	7.6704×10^{-8}

Fuentes: HCP y HTTD.

TABLA 2.5

Capacidad calorífica molar, $C_{P,m}$, de sólidos

$$C_{P,m}(\text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}) = A(1) + A(2)\frac{T}{\text{K}} + A(3)\frac{T^2}{\text{K}^2} + A(4)\frac{T^3}{\text{K}^3} + A(5)\frac{T^4}{\text{K}^4}$$

Fórmula	Nombre	$C_{P,m}$ (298.15 K) (J K^{-1} mol^{-1})	$A(1)$	$A(2)$	$A(3)$	$A(4)$	$A(5)$	Rango (K)
Ag	Plata	25.35	26.12	−0.0110	3.826×10^{-5}	3.750×10^{-8}	1.396×10^{-11}	290–800
Al	Aluminio	24.4	6.56	0.1153	-2.460×10^{-4}	1.941×10^{-7}		200–450
Au	Oro	25.4	34.97	−0.0768	2.117×10^{-4}	-2.350×10^{-7}	9.500×10^{-11}	290–800
CsCl	Cloruro de cesio	52.5	43.38	0.0467	-8.973×10^{-5}	1.421×10^{-7}	-8.237×10^{-11}	200–600
$CuSO_4$	Sulfato de cobre	98.9	−13.81	0.7036	-1.636×10^{-3}	2.176×10^{-6}	-1.182×10^{-9}	200–600
Fe	Hierro	25.1	−10.99	0.3353	-1.238×10^{-3}	2.163×10^{-6}	-1.407×10^{-9}	200–450
NaCl	Cloruro sódico	50.5	25.19	0.1973	-6.011×10^{-4}	8.815×10^{-7}	-4.765×10^{-10}	200–600
Si	Silicio	20.0	−6.25	0.1681	-3.437×10^{-4}	2.494×10^{-7}	6.667×10^{-12}	200–450
C (grafito)	C	8.5	−12.19	0.1126	-1.947×10^{-4}	1.919×10^{-7}	-7.800×10^{-11}	290–600
C_6H_5OH	Fenol	127.4	−5.97	1.0380	-6.467×10^{-3}	2.304×10^{-5}	-2.658×10^{-8}	100–314
$C_{10}H_8$	Naftaleno	165.7	−6.16	1.0383	-5.355×10^{-3}	1.891×10^{-5}	-2.053×10^{-8}	100–353
$C_{14}H_{10}$	Antraceno	210.5	11.10	0.5816	2.790×10^{-4}			100–488

Fuentes: HCP y HTTD.

TABLA 4.1

Datos termodinámicos de compuestos inorgánicos

Sustancia	ΔH_f° (kJ mol^{-1})	ΔG_f° (kJ mol^{-1})	S° (J mol^{-1} K^{-1})	C_P° (J mol^{-1} K^{-1})	Peso atómico o molecular (amu)
Aluminio					
$Al(s)$	0	0	28.3	24.4	26.98
$Al_2O_3(s)$	−1675.7	−1582.3	50.9	79.0	101.96
$Al^{3+}(aq)$	−538.4	−485.0	−325		26.98
Antimonio					
$Sb(s)$	0	0	45.7	25.2	121.75
Argón					
$Ar(g)$	0	0	154.8	20.8	39.95
Azufre					
S(*rómbico*)	0	0	32.1	22.6	32.06
$SF_6(g)$	−1220.5	−1116.5	291.5	97.3	146.07
$H_2S(g)$	−20.6	−33.4	205.8	34.2	34.09
$SO_2(g)$	−296.8	−300.1	248.2	39.9	64.06
$SO_3(g)$	−395.7	−371.1	256.8	50.7	80.06
$SO_3^{2-}(aq)$	−635.5	−486.6	−29.3		80.06
$SO_4^{2-}(aq)$	−909.3	−744.5	20.1		96.06
Bario					
$Ba(s)$	0	0	62.5	28.1	137.34
$BaO(s)$	−548.0	−520.3	72.1	47.3	153.34
$BaCO_3(s)$	−1216.3	−1137.6	112.1	85.4	197.35
$BaCl_2(s)$	−856.6	−810.7	123.7	75.1	208.25
$BaSO_4(s)$	−1473.2	−1362.3	132.2	101.8	233.40
$Ba^{2+}(aq)$	−537.6	−560.8	9.6		137.34
Bromo					
$Br_2(l)$	0	0	152.2	75.7	159.82
$Br_2(g)$	30.9	3.1	245.5	36.0	159.82
$Br(g)$	111.9	82.4	175.0	20.8	79.91
$HBr(g)$	−36.3	−53.4	198.7	29.1	90.92
$Br^-(aq)$	−121.6	−104.0	82.4		79.91
Calcio					
$Ca(s)$	0	0	41.6	25.9	40.08
$CaCO_3(s)$ calcita	−1206.9	−1128.8	92.9	83.5	100.09
$CaCl_2(s)$	−795.4	−748.8	104.6	72.9	110.99
$CaO(s)$	−634.9	−603.3	38.1	42.0	56.08
$CaSO_4(s)$	−1434.5	−1322.0	106.5	99.7	136.15
$Ca^{2+}(aq)$	−542.8	−553.6	−53.1		40.08
Carbono					
Grafito(*s*)	0	0	5.74	8.52	12.011
Diamante(*s*)	1.89	2.90	2.38	6.12	12.011
$C(g)$	716.7	671.2	158.1	20.8	12.011
$CO(g)$	−110.5	−137.2	197.7	29.1	28.011
$CO_2(g)$	−393.5	−394.4	213.8	37.1	44.010
$HCN(g)$	135.5	124.7	201.8	35.9	27.03

TABLA 4.1
(Continuación)

Sustancia	ΔH_f° (kJ mol^{-1})	ΔG_f° (kJ mol^{-1})	S° (J mol^{-1} K^{-1})	C_P° (J mol^{-1} K^{-1})	Peso atómico o molecular (amu)
$CN^-(aq)$	150.6	172.4	94.1		26.02
$HCO_3^-(aq)$	−692.0	−586.8	91.2		61.02
$CO_3^{2-}(aq)$	−675.2	−527.8	−50.0		60.01
Cinc					
$Zn(s)$	0	0	41.6	25.4	65.37
$ZnCl_2(s)$	−415.1	−369.4	111.5	71.3	136.28
$ZnO(s)$	−350.5	−320.5	43.7	40.3	81.37
$ZnSO_4(s)$	−982.8	−871.5	110.5	99.2	161.43
$Zn^{2+}(aq)$	−153.9	−147.1	−112.1		65.37
Cloro					
$Cl_2(g)$	0	0	223.1	33.9	70.91
$Cl(g)$	121.3	105.7	165.2	21.8	35.45
$HCl(g)$	−92.3	−95.3	186.9	29.1	36.46
$ClO_2(g)$	104.6	105.1	256.8	45.6	67.45
$ClO_4^-(aq)$	−128.1	−8.52	184.0		99.45
$Cl^-(aq)$	−167.2	−131.2	56.5		35.45
Cobre					
$Cu(s)$	0	0	33.2	24.4	63.54
$CuCl_2(s)$	−220.1	−175.7	108.1	71.9	134.55
$CuO(s)$	−157.3	−129.7	42.6	42.3	79.54
$Cu_2O(s)$	−168.6	−146.0	93.1	63.6	143.08
$CuSO_4(s)$	−771.4	−662.2	109.2	98.5	159.62
$Cu^+(aq)$	71.7	50.0	40.6		63.54
$Cu^{2+}(aq)$	64.8	65.5	−99.6		63.54
Deuterio					
$D_2(g)$	0	0	145.0	29.2	4.028
$HD(g)$	0.32	−1.46	143.8	29.2	3.022
$D_2O(g)$	−249.2	−234.5	198.3	34.3	20.028
$D_2O(l)$	−294.6	−243.4	75.94	84.4	20.028
$HDO(g)$	−246.3	−234.5	199.4	33.8	19.022
$HDO(l)$	−289.9	−241.9	79.3		19.022
Estaño					
Sn(*blanco*)	0	0	51.2	27.0	118.69
$Sn(g)$	301.2	266.2	168.5	21.3	118.69
$SnO_2(s)$	−577.6	−515.8	49.0	52.6	150.69
$Sn^{2+}(aq)$	−8.9	−27.2	−16.7		118.69
Flúor					
$F_2(g)$	0	0	202.8	31.3	38.00
$F(g)$	79.4	62.3	158.8	22.7	19.00
$HF(g)$	−273.3	−275.4	173.8	29.1	20.01
$F^-(aq)$	−332.6	−278.8	−13.8		19.00
Fósforo					
$P(s)$ *blanco*	0	0	41.1	23.8	30.97

(continúa)

TABLA 4.1

(Continuación)

Sustancia	ΔH_f° (kJ mol^{-1})	ΔG_f° (kJ mol^{-1})	S° (J mol^{-1} K^{-1})	C_P° (J mol^{-1} K^{-1})	Peso atómico o molecular (amu)
P(*s*) rojo	−17.6	−12.1	22.8	21.2	30.97
$P_4(g)$	58.9	24.4	280.0	67.2	123.90
$PCl_5(g)$	−374.9	−305.0	364.6	112.8	208.24
$PH_3(g)$	5.4	13.5	210.2	37.1	34.00
$H_3PO_4(l)$	−1271.7	−1123.6	150.8	145.0	94.97
$PO_4^{3-}(aq)$	−1277.4	−1018.7	−220.5		91.97
$HPO_4^{2-}(aq)$	−1299.0	−1089.2	−33.5		92.97
$H_2PO_4^{-}(aq)$	−1302.6	−1130.2	92.5		93.97
Hidrógeno					
$H_2(g)$	0	0	130.7	28.8	2.016
$H(g)$	218.0	203.3	114.7	20.8	1.008
$OH(g)$	39.0	34.2	183.7	29.9	17.01
$H_2O(g)$	−241.8	−228.6	188.8	33.6	18.015
$H_2O(l)$	−285.8	−237.1	70.0	75.3	18.015
$H_2O(s)$			48.0	36.2 (273 K)	18.015
$H_2O_2(g)$	−136.3	−105.6	232.7	43.1	34.015
$H^+(aq)$	0	0	0		1.008
$OH^-(aq)$	−230.0	−157.24	−10.9		17.01
Hierro					
$Fe(s)$	0	0	27.3	25.1	55.85
$Fe(g)$	416.3	370.7	180.5	25.7	55.85
$Fe_2O_3(s)$	−824.2	−742.2	87.4	103.9	159.69
$Fe_3O_4(s)$	−1118.4	−1015.4	146.4	150.7	231.54
$FeSO_4(s)$	−928.4	−820.8	107.5	100.6	151.92
$Fe^{2+}(aq)$	−89.1	−78.9	−137.7		55.85
$Fe^{3+}(aq)$	−48.5	−4.7	−315.9		55.85
Iodo					
$I_2(s)$	0	0	116.1	54.4	253.80
$I_2(g)$	62.4	19.3	260.7	36.9	253.80
$I(g)$	106.8	70.2	180.8	20.8	126.90
$I^-(aq)$	−55.2	−51.6	111.3		126.90
Litio					
$Li(s)$	0	0	29.1	24.8	6.94
$Li(g)$	159.3	126.6	138.8	20.8	6.94
$LiH(s)$	−90.5	−68.3	20.0	27.9	7.94
$LiH(g)$	140.6	117.8	170.9	29.7	7.94
$Li^+(aq)$	−278.5	−293.3	13.4		6.94
Magnesio					
$Mg(s)$	0	0	32.7	24.9	24.31
$Mg(g)$	147.1	112.5	148.6	20.8	24.31
$MgO(s)$	−601.6	−569.3	27.0	37.2	40.31
$MgSO_4(s)$	−1284.9	−1170.6	91.6	96.5	120.38
$MgCl_2(s)$	−641.3	−591.8	89.6	71.4	95.22
$MgCO_3(s)$	−1095.8	−1012.2	65.7	75.5	84.32

(continúa)

TABLE 4.1

(Continuación)

Sustancia	ΔH_f° (kJ mol^{-1})	ΔG_f° (kJ mol^{-1})	S° (J mol^{-1} K^{-1})	C_P° (J mol^{-1} K^{-1})	Peso atómico o molecular (amu)
$Mg^{2+}(aq)$	−466.9	−454.8	−138.1		24.31
Manganeso					
$Mn(s)$	0	0	32.0	26.3	54.94
$Mn(g)$	280.7	238.5	173.7	20.8	54.94
$MnO_2(s)$	−520.0	−465.1	53.1	54.1	86.94
$Mn^{2+}(aq)$	−220.8	−228.1	−73.6		54.94
$MnO_4^-(aq)$	−541.4	−447.2	191.2		118.94
Mercurio					
$Hg(l)$	0	0	75.9	28.0	200.59
$Hg(g)$	61.4	31.8	175.0	20.8	200.59
$Hg_2Cl_2(s)$	−265.4	−210.7	191.6	101.9	472.09
$Hg^{2+}(aq)$	170.2	164.4	−36.2		401.18
$Hg_2^{2+}(aq)$	166.9	153.5	65.7		401.18
Niquel					
$Ni(s)$	0	0	29.9	26.1	58.71
$Ni(g)$	429.7	384.5	182.2	23.4	58.71
$NiCl_2(s)$	−305.3	−259.0	97.7	71.7	129.62
$NiO(s)$	−239.7	−211.5	38.0	44.3	74.71
$NiSO_4(s)$	−872.9	−759.7	92.0	138.0	154.77
$Ni^{2+}(aq)$	−54.0	−45.6	−128.9		58.71
Nitrógeno					
$N_2(g)$	0	0	191.6	29.1	28.013
$N(g)$	472.7	455.5	153.3	20.8	14.007
$NH_3(g)$	−45.9	−16.5	192.8	35.1	17.03
$NO(g)$	91.3	87.6	210.8	29.9	30.01
$N_2O(g)$	81.6	103.7	220.0	38.6	44.01
$NO_2(g)$	33.2	51.3	240.1	37.2	46.01
$NOCl(g)$	51.7	66.1	261.7	44.7	65.46
$N_2O_4(g)$	11.1	99.8	304.4	79.2	92.01
$N_2O_4(l)$	−19.5	97.5	209.2	142.7	92.01
$HNO_3(l)$	−174.1	−80.7	155.6	109.9	63.01
$HNO_3(g)$	−133.9	−73.5	266.9	54.1	63.01
$NO_3^-(aq)$	−207.4	−111.3	146.4		62.01
$NH_4^+(aq)$	−132.5	−79.3	113.4		18.04
Oro					
$Au(s)$	0	0	47.4	25.4	196.97
$Au(g)$	366.1	326.3	180.5	20.8	197.97
Oxígeno					
$O_2(g)$	0	0	205.2	29.4	31.999
$O(g)$	249.2	231.7	161.1	21.9	15.999
$O_3(g)$	142.7	163.2	238.9	39.2	47.998
$OH(g)$	39.0	34.22	183.7	29.9	17.01

(continúa)

TABLA 4.1

(Continuación)

Sustancia	ΔH_f° (kJ mol^{-1})	ΔG_f° (kJ mol^{-1})	S° (J mol^{-1} K^{-1})	C_P° (J mol^{-1} K^{-1})	Peso atómico o molecular (amu)
$OH^-(aq)$	−230.0	−157.2	−10.9		17.01
Plata					
$Ag(s)$	0	0	42.6	25.4	107.87
$Ag(g)$	284.9	246.0	173.0	20.8	107.87
$AgCl(s)$	−127.0	−109.8	96.3	50.8	143.32
$AgNO_2(s)$	−44.4	−19.8	140.6	93.0	153.88
$AgNO_3(s)$	−124.4	−33.4	140.9	93.1	169.87
$Ag_2SO_4(s)$	−715.9	−618.4	200.4	131.4	311.80
$Ag^+(aq)$	105.6	77.1	72.7		107.87
Plomo					
$Pb(s)$	0	0	64.8	26.4	207.19
$Pb(g)$	195.2	162.2	175.4	20.8	207.19
$PbO_2(s)$	−277.4	−217.3	68.6	64.6	239.19
$PbSO_4(s)$	−920.0	−813.20	148.5	86.4	303.25
$Pb^{2+}(aq)$	0.92	−24.4	18.5		207.19
Potasio					
$K(s)$	0	0	64.7	29.6	39.10
$K(g)$	89.0	60.5	160.3	20.8	39.10
$KCl(s)$	−436.5	−408.5	82.6	51.3	74.56
$K_2O(s)$	−361.5	−322.8	102.0	77.4	94.20
$K_2SO_4(s)$	−1437.8	−1321.4	175.6	131.5	174.27
$K^+(aq)$	−252.4	−283.3	102.5		39.10
Silicio					
$Si(s)$	0	0	18.8	20.0	28.09
$Si(g)$	450.0	405.5	168.0	22.3	28.09
$SiCl_4(g)$	−662.7	−622.8	330.9	90.3	169.70
SiO_2(*cuarzo*)	−910.7	−856.3	41.5	44.4	60.09
Sodio					
$Na(s)$	0	0	51.3	28.2	22.99
$Na(g)$	107.5	77.0	153.7	20.8	22.99
$NaCl(s)$	−411.2	−384.1	72.1	50.5	58.44
$NaOH(s)$	−425.8	−379.7	64.4	59.5	40.00
$Na_2SO_4(s)$	−1387.1	−1270.2	149.6	128.2	142.04
$Na^+(aq)$	−240.1	−261.9	59.0		22.99
Titanio					
$Ti(s)$	0	0	30.7	25.0	47.87
$Ti(g)$	473.0	428.4	180.3	24.4	47.87
$TiCl_4(l)$	−804.2	−737.2	252.4	145.2	189.69
$TiO_2(s)$	−944.0	−888.8	50.6	55.0	79.88
Xenón					
$Xe(g)$	0	0	169.7	20.8	131.30
$XeF_4(s)$	−261.5	−123	146	118	207.29

Fuentes: HCP, HTTD y TDPS.

TABLA 4.2

Datos termodinámicos de compuestos orgánicos seleccionados

Sustancia	Fórmula	Peso Molecular	ΔH°_f (kJ mol^{-1})	$\Delta H^\circ_{combustión}$ (kJ mol^{-1})	ΔG°_f (kJ mol^{-1})	S° (J mol^{-1} K^{-1})	C°_P (J mol^{-1} K^{-1})
Acetaldehido (*l*)	C_2H_4O	44.05	−192.2	−1166.9	−127.6	160.3	89.0
Acetona (*l*)	C_3H_6O	58.08	−248.4	−1790	−155.2	199.8	126.3
Ácido acético (*l*)	$C_2H_4O_2$	60.05	−484.3	−874.2	−389.9	159.8	124.3
Ácido benzoico (*s*)	$C_7H_6O_2$	122.13	−385.2	−3227	−245.5	167.6	146.8
Ácido fórmico (*g*)	CH_2O_2	46.03	−378.7	−256	−351.0	248.7	45.2
Ácido fórmico (*l*)	CH_2O_2	46.03	−425.0	−255	−361.4	129.0	99.0
Ácido oxálico (*g*)	$C_2H_2O_4$	90.04	−731.8	−246	−662.7	320.6	86.2
Benceno (*g*)	C_6H_6	78.12	82.9	−3268	129.7	269.2	82.4
Benceno (*l*)	C_6H_6	78.12	49.1	−3268	124.5	173.4	136.0
1,3-Butadieno (*g*)	C_4H_6	54.09	110.0	−2541			79.8
n-Butano (*g*)	C_4H_{10}	58.13	−125.7	−2878	−17.0	310.2	97.5
1-Buteno (*g*)	C_4H_8	56.11	−0.63	−2718	71.1	305.7	85.7
Carbono (diamante)	C	12.011	1.89	−395.4	2.90	2.38	6.12
Carbono (grafito)	C	12.011	0	−393.5	0	5.74	8.52
Cianuro de hidrógeno (*g*)	HCN	27.03	135.5		124.7	201.8	35.9
Cianuro de hidrógeno (*l*)	HCN	27.03	108.9		125.0	112.8	70.6
Ciclopropano (*g*)	C_3H_6	42.08	53.3	−2091	104.5	237.5	55.6
Ciclohexano (*l*)	C_6H_{12}	84.16	−156.4	−3920	26.8	204.5	154.9
Ciclopentano(*l*)	C_5H_{10}	70.13	−105.1	−3291	38.8	204.5	128.8
Dimetil éter (*g*)	C_2H_6O	131.6	−184.1	−1460	−112.6	266.4	64.4
Dióxido de carbono	CO_2	44.01	−393.5		−394.4	213.8	37.1
Disulfuro de carbono (*g*)	CS_2	76.14	116.9	−1112	66.8	238.0	45.7
Etano (*g*)	C_2H_6	30.07	−84.0	−1561	−32.0	229.2	52.5
Etanol (*l*)	C_2H_6O	46.07	−277.6	−1367	−174.8	160.7	112.3
Etanol (*g*)	C_2H_6O	46.07	−234.8	−1367	−167.9	281.6	65.6
Eteno (*g*)	C_2H_4	28.05	52.4	−1411	68.4	219.3	42.9
Etino (*g*)	C_2H_2	26.04	227.4	−1310	209.2	200.9	44
Fenol (*s*)	C_6H_6O	94.11	−165.1	−3054	−50.2	144.0	127.4
Formaldehido (*g*)	CH_2O	30.03	−108.6	−571	−102.5	218.8	35.4
α-D-Glucosa (*s*)	$C_6H_{12}O_6$	180.16	−1273.1	−2805	−910.6	209.2	219.2
n-Hexano (*l*)	C_6H_{14}	86.18	−198.7	−4163	−4.0	296.0	195.6
Metano (*g*)	CH_4	16.04	−74.6	−891	−50.5	186.3	35.7
Metanol (*g*)	CH_4O	32.04	−201.0	−764	−162.3	239.9	44.1
Metanol (*l*)	CH_4O	32.04	−239.2	−726	−166.6	126.8	81.1
Monóxido de Carbono	CO	28.01	−110.5	−283.0	−137.2	197.7	29.1
n-Pentano (*g*)	C_5H_{12}	72.15	−146.9	−3509	−8.2	349.1	120.1
Propano (*g*)	C_3H_8	44.10	−103.8	−2219	−23.4	270.3	73.6
Propeno (*g*)	C_3H_6	42.08	20.0	−2058	62.7	266.9	64.0
Propino (*g*)	C_3H_4	40.07	184.9	−2058	194.5	248.2	60.7
Piridina (*l*)	C_5H_5N	79.10	100.2	−2782		177.9	132.7
Sacarosa (*s*)	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342.3	−2226.1	−5643	−1544.6	360.2	424.3
Tetracloruro de cabono (*g*)	CCl_4	153.82	−95.7		−58.2	309.7	83.4
Tetracloruro de cabono (*l*)	CCl_4	153.82	−128.2	−360	−62.5	214.4	133.9
Tiofeno (*l*)	C_4H_4S	84.14	80.2	−2829		181.2	123.8
Tolueno (*g*)	C_7H_8	92.14	50.5	−3910	122.3	320.8	104
Urea (*s*)	$C_2H_4N_2O$	60.06	−333.1	−635	−197.4	104.3	92.8

Fuentes: HCP, HTTD, TDPS y TDOC.

TABLA 7.1

Seegundo coeficiente del virial para gases seleccionados, en unidades $cm^3\ mol^{-1}$

	200 K	300 K	400 K	500 K	600 K	700 K
Benceno		−1453	−712	−429	−291	−211
Cl_2		−299	−166	−97	−59	−36
CO_2		−126	−61.7	−30.5	−12.6	−1.18
H_2O		−1126	−356	−175	−104	−67
Heptano		−2782	−1233	−702	−452	−304
Kr	−117	−51.0	−23.0	−7.75	1.78	8.33
N_2	−34.4	−3.91	9.17	16.3	20.8	23.8
Octano		−4042	−1704	−936	−583	−375

Fuente: Datos calculados a partir de HTTD.

TABLA 7.2

Constantes críticas de sustancias seleccionadas

Sustancia	Fórmula	T_c (K)	P_c (bar)	10^3V_c (L)	$z_c = \frac{P_cV_c}{RT_c}$
Agua	H_2O	647.14	220.64	55.95	0.229
Amoniaco	NH_3	405.40	113.53	72.47	0.244
Argón	Ar	150.86	48.98	74.57	0.291
Benceno	C_6H_6	562.05	48.95	256.00	0.268
Bromo	Br_2	588.00	103.40	127.00	0.268
Dióxido de carbono	CO_2	304.13	73.75	94.07	0.274
Etano	C_2H_6	305.32	48.72	145.50	0.279
Etanol	C_2H_5OH	513.92	61.37	168.00	0.241
Etene	C_2H_4	282.34	50.41	131.1	0.281
Etine	C_2H_2	308.30	61.38	112.20	0.269
Flúor	F_2	144.30	51.72	66.20	0.285
Hidrógeno	H_2	32.98	12.93	64.20	0.303
Metano	CH_4	190.56	45.99	98.60	0.286
Metanol	CH_3OH	512.50	80.84	117.00	0.221
Monóxido de carbono	CO	132.91	34.99	93.10	0.295
Nitrógeno	N_2	126.20	33.98	90.10	0.292
Oxígeno	O_2	154.58	50.43	73.37	0.288
Pentano	C_5H_{12}	469.70	33.70	311.00	0.268
Propano	C_3H_8	369.83	42.48	200.00	0.276
Piridina	C_5H_5N	620.00	56.70	243.00	0.267
Tetraclorometano	CCl_4	556.60	45.16	276.00	0.269
Xenón	Xe	289.74	58.40	118.00	0.286

Fuentes: HCP y DAL.

TABLE 7.4

Parámetros de van der Waals y Redlich-Kwong para gases seleccionados

		van der Waals		Redlich-Kwong	
Sustancia	**Fórmula**	a (dm^6 bar mol^{-2})	b (dm^3 mol^{-1})	a (dm^6 bar mol^{-2} K$^{1/2}$)	b (dm^3 mol^{-1})
Agua	H_2O	5.537	0.0305	142.6	0.02113
Amoniaco	NH_3	4.225	0.0371	86.12	0.02572
Argón	Ar	1.355	0.0320	16.86	0.02219
Benceno	C_6H_6	18.82	0.1193	452.0	0.08271
Bromo	Br_2	9.75	0.0591	236.5	0.04085
Dióxido de carbono	CO_2	3.658	0.0429	64.63	0.02971
Etano	C_2H_6	5.580	0.0651	98.79	0.04514
Etanol	C_2H_5OH	12.56	0.0871	287.7	0.06021
Etene	C_2H_4	4.612	0.0582	78.51	0.04034
Etine	C_2H_2	4.533	0.05240	80.65	0.03632
Flúor	F_2	1.171	0.0290	14.17	0.01993
Hidrógeno	H_2	0.2452	0.0265	1.427	0.01837
Metano	CH_4	2.303	0.0431	32.20	0.02985
Metanol	CH_3OH	9.476	0.0659	217.1	0.04561
Monóxido de carbono	CO	1.472	0.0395	17.20	0.02739
Nitrógeno	N_2	1.370	0.0387	15.55	0.02675
Oxígeno	O_2	1.382	0.0319	17.40	0.02208
Pentano	C_5H_{12}	19.09	0.1448	419.2	0.1004
Propano	C_3H_8	9.39	0.0905	182.9	0.06271
Piridina	C_5H_5N	19.77	0.1137	498.8	0.07877
Tetraclorometano	CCl_4	20.01	0.1281	473.2	0.08793
Xenón	Xe	4.192	0.0516	72.30	0.03574

Fuente: Valores calculados a partir de constantes críticas.

TABLE 8.1

Presiones y temperaturas del punto triple de sustancias seleccionadas

Fórmula	Nonmbre	T_{tp} (K)	P_{tp} (Pa)
Ar	Argón	83.806	68950
Br_2	Bromo	280.4	5879
Cl_2	Cloro	172.17	1392
HCl	Cloruro de hidrógeno	158.8	
H_2	Hidrógeno	13.8	7042
H_2O	Agua	273.16	611.73
H_2S	Sulfuro de hidrógeno	187.67	23180
NH_3	Amoniaco	195.41	6077
Kr	Kripton	115.8	72920
NO	Óxido de nitrógeno	109.54	21916
O_2	Oxígeno	54.36	146.33
SO_3	Trióxido de azufre	289.94	21130
Xe	Xenón	161.4	81590
CH_4	Metano	90.694	11696
CO	Monóxido de carbono	68.15	15420
CO_2	Dióxido de carbono	216.58	518500
C_3H_6	Propeno	87.89	9.50×10^{-4}

Fuentes: HCP, HTTP y DAL.

TABLA 8.3

Presión de vapor y temperaura de ebullición de líquidos

$$\ln \frac{P(T)}{\text{Pa}} = A(1) - \frac{A(2)}{\frac{T}{\text{K}} + A(3)} \qquad T_b(P) = \frac{A(2)}{A(1) - \ln \frac{P}{\text{Pa}}} - A(3)$$

Fórmula molecular	Nombre	T_b (K)	$A(1)$	$A(2)$	$A(3)$	$10^{-3}P(298.15\text{ K})(\text{Pa})$	Rango(K)
Ar	Argón	87.28	22.946	1.0325×10^3	3.130	—	73–90
Br_2	Bromo	331.9	20.729	2.5782×10^3	−51.77	28.72	268–354
HF	Fluoruro de hidrógeno	292.65	22.893	3.6178×10^3	25.627	122.90	273–303
H_2O	Agua	373.15	23.195	3.8140×10^3	−46.290		353–393
SO_2	Dióxido de azufre	263.12	21.661	2.3024×10^3	−35.960		195–280
CCl_4	Tetraclorometano	349.79	20.738	2.7923×10^3	−46.6667	15.28	287–350
$CHCl_3$	Triclorometano	334.33	20.907	2.6961×10^3	−46.926	26.24	263–335
HCN	Cianuro de hidrógeno	298.81	22.226	3.0606×10^3	−12.773	98.84	257–316
CH_3OH	Metanol	337.70	23.593	3.6971×10^3	−31.317	16.94	275–338
CS_2	Disulfuro de carbono	319.38	20.801	2.6524×10^3	−33.40	48.17	255–320
C_2H_5OH	Etanol	351.45	23.58	3.6745×10^3	−46.702	7.87	293–366
C_3H_6	Propeno	225.46	20.613	1.8152×10^3	−25.705	1156.6	166–226
C_3H_8	Propane	231.08	20.558	1.8513×10^3	−26.110	948.10	95–370
C_4H_9Br	1-Bromobutano	374.75	17.076	1.5848×10^3	−11.188	5.26	195–300
C_4H_9Cl	1-Clorobutano	351.58	20.612	2.6881×10^3	−55.725	13.68	256–352
$C_5H_{11}OH$	1-Pentanol	411.133	20.729	2.5418×10^3	−134.93	0.29	410–514
C_6H_5Cl	Clorobenceno	404.837	20.964	3.2969×10^3	−55.515	1.57	335–405
C_6H_5I	Iodobenceno	461.48	21.088	3.8136×10^3	−62.654	0.13	298–462
C_6H_6	Benceno	353.24	20.767	2.7738×10^3	−53.08	12.69	294–378
C_6H_{14}	Hexano	341.886	20.749	2.7081×10^3	−48.251	20.17	286–343
C_6H_5CHO	Benzaldehido	451.90	21.213	3.7271×10^3	−67.156	0.17	311–481
$C_6H_5CH_3$	Tolueno	383.78	21.600	3.6266×10^3	−23.778	3.80	360–580
$C_{10}H_8$	Naftaleno	491.16	21.100	4.0526×10^3	−67.866	0.01	353–453
$C_{14}H_{10}$	Antraceno	614.0	21.965	5.8733×10^3	−51.394		496–615

Fuentes: HCP y HTTP.

TABLA 8.4

Presión de sublimación de sólidos

$$\ln \frac{P(T)}{\text{Pa}} = A(1) - \frac{A(2)}{\frac{T}{\text{K}} + A(3)}$$

Fórmula molecular	Nombre	$A(1)$	$A(2)$	$A(3)$	Rango (K)
CCl_4	Tetraclorometano	17.613	1.6431×10^3	−95.250	232–250
C_6H_{14}	Hexano	31.224	4.8186×10^3	−23.150	168–178
C_6H_5COOH	Acido benzoico	14.870	4.7196×10^3		293–314
$C_{10}H_8$	Naftaleno	31.143	8.5750×10^3		270–305
$C_{14}H_{10}$	Antraceno	31.620	1.1378×10^4		353–400

Fuentes: HCP y HTTP.

TABLA 10.2

Constantes dieléctricas, ε_r, de líquidos seleccionados

Sustancia	Constante dieléctrica	Sustancia	Constante dieléctrica
Agua (273 K)	88.0	Etanol	25.3
Agua (373 K)	55.3	Glicerol	42.5
Acetona	21.0	Heptano	1.9
Ácido acético	6.2	1-Hexanol	13.0
Alcohol isopropílico	20.2	Metanol	33.0
Benzaldehido	17.8	Nitrobenceno	35.6
Benceno	2.3	*o*-Xileno	2.6
Fenol	12.4	Tolueno	2.4
Ciclohexano	2.0	Tetracloruro de carbono	2.2

Fuente: HCP.

TABLA 10.3

Coeficientes de actividad iónica media en términos de molalidad a 298 K

Sustancia	0.1*m*	0.2*m*	0.3*m*	0.4*m*	0.5*m*	0.6*m*	0.7*m*	0.8*m*	0.9*m*	1.0*m*
$AgNO_3$	0.734	0.657	0.606	0.567	0.536	0.509	0.485	0.464	0.446	0.429
$BaCl_2$	0.500	0.444	0.419	0.405	0.397	0.391	0.391	0.391	0.392	0.395
$CaCl_2$	0.518	0.472	0.455	0.448	0.448	0.453	0.460	0.470	0.484	0.500
$CuCl_2$	0.508	0.455	0.429	0.417	0.411	0.409	0.409	0.410	0.413	0.417
$CuSO_4$	0.150	0.104	0.0829	0.0704	0.0620	0.0559	0.0512	0.0475	0.0446	0.0423
HCl	0.796	0.767	0.756	0.755	0.757	0.763	0.772	0.783	0.795	0.809
HNO_3	0.791	0.754	0.735	0.725	0.720	0.717	0.717	0.718	0.721	0.724
H_2SO_4	0.2655	0.2090	0.1826		0.1557		0.1417			0.1316
KCl	0.770	0.718	0.688	0.666	0.649	0.637	0.626	0.618	0.610	0.604
KOH	0.798	0.760	0.742	0.734	0.732	0.733	0.736	0.742	0.749	0.756
$MgCl_2$	0.529	0.489	0.477	0.475	0.481	0.491	0.506	0.522	0.544	0.570
$MgSO_4$	0.150	0.107	0.0874	0.0756	0.0675	0.0616	0.0571	0.0536	0.0508	0.0485
NaCl	0.778	0.735	0.710	0.693	0.681	0.673	0.667	0.662	0.659	0.657
NaOH	0.766	0.727	0.708	0.697	0.690	0.685	0.681	0.679	0.678	0.678
$ZnSO_4$	0.150	0.140	0.0835	0.0714	0.0630	0.0569	0.0523	0.0487	0.0458	0.0435

Fuente: HCP.

TABLA 11.1

Potenciales de reducción estándar en orden alfabético

Reacción	E° (V)	Reacción	E° (V)
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0.7996	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	−0.447
$Ag^{2+} + e^- \rightarrow Ag^+$	1.980	$Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$	−0.030
$AgBr + e^- \rightarrow Ag + Br^-$	0.07133	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0.771
$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	0.22233	$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$	0.358
$AgCN + e^- \rightarrow Ag + CN^-$	−0.017	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0
$AgF + e^- \rightarrow Ag + F^-$	0.779	$HBrO + H^+ + e^- \rightarrow 1/2Br_2 + H_2O$	1.574
$Ag_4[Fe(CN)_6] + 4e^- \rightarrow 4Ag + [Fe(CN)_6]^{4-}$	0.1478	$HClO + H^+ + e^- \rightarrow 1/2Cl_2 + H_2O$	1.611
$AgI + e^- \rightarrow Ag + I^-$	−0.15224	$HClO_2 + 3H^+ + 3e^- \rightarrow 1/2Cl_2 + 2H_2O$	1.628
$AgNO_2 + e^- \rightarrow Ag + NO_2^-$	0.564	$HO_2 + H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2$	1.495
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	−1.662	$HO_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$	0.878
$Au^+ + e^- \rightarrow Au$	1.692	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	−0.8277
$Au^{3+} + 2e^- \rightarrow Au^+$	1.401	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1.776
$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	1.498	$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_3PO_3 + H_2O$	−0.276
$AuBr_2 + e^- \rightarrow Au + 2Br^-$	0.959	$Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg$	0.851
$AuCl_4 + 3e^- \rightarrow Au + 4Cl^-$	1.002	$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2Hg$	0.7973
$Ba^{2+} + 2e^- \rightarrow Ba$	−2.912	$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$	0.26808
$Be^{2+} + 2e^- \rightarrow Be$	−1.847	$Hg_2SO_4 + 2e^- \rightarrow 2Hg + SO_4^{2-}$	0.6125
$Bi^{3+} + 3e^- \rightarrow Bi$	0.20	$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	0.5355
$Br_2(aq) + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1.0873	$I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$	0.536
$BrO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Br^- + 2OH^-$	0.761	$In^+ + e^- \rightarrow In$	−0.14
$Ca^+ + e^- \rightarrow Ca$	−3.80	$In^{2+} + e^- \rightarrow In^+$	−0.40
$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	−2.868	$In^{3+} + 3e^- \rightarrow In$	−0.3382
$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	−0.4030	$K^+ + e^- \rightarrow K$	−2.931
$Cd(OH)_2 + 2e^- \rightarrow Cd + 2OH^-$	−0.809	$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	−3.0401
$CdSO_4 + 2e^- \rightarrow Cd + SO_4^{2-}$	−0.246	$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	−2.372
$Ce^{3+} + 3e^- \rightarrow Ce$	−2.483	$Mg(OH)_2 + 2e^- \rightarrow Mg + 2OH^-$	−2.690
$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$	1.61	$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$	−1.185
$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1.35827	$Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$	1.5415
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow ClO_3^- + H_2O$	1.189	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1.224
$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH^-$	.81	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	1.679
$ClO_4^- + H_2O + 2e^- \rightarrow ClO_3^- + 2OH^-$	0.36	$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	0.595
$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$	−0.28	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.507
$Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}$ (2 mol / *l* H_2SO_4)	1.83	$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$	0.558
$Cr^{2+} + 2e^- \rightarrow Cr$	−0.913	$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	0.60
$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$	−0.407	$2NO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow N_2O + H_2O$	1.591
$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$	−0.744	$HNO_2 + H^+ + e^- \rightarrow NO + H_2O$	0.983
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.232	$NO_2 + H_2O + 3e^- \rightarrow NO + 2OH^-$	−0.46
$Cs^+ + e^- \rightarrow Cs$	−2.92	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$	0.957
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	0.521	$NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightarrow NO_2^- + H_2O$	0.835
$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	0.153	$NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightarrow NO_2^- + 2OH^-$	0.10
$Cu(OH)_2 + 2e^- \rightarrow Cu + 2OH^-$	−0.222	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	−2.71
$F_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2HF$	3.053	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	−0.257
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	2.866	$NiO_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + 2OH^-$	0.49

(continúa)

TABLA 11.1

(Continuación)

Reacción	E° (V)	Reacción	E° (V)
$Ni(OH)_2 + 2e^- \rightarrow Ni + 2OH^-$	−0.72	$[PtCl_4]^{2-} + 2e^- \rightarrow Pt + 4Cl^-$	0.755
$NiO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Ni^{2+} + 2H_2O$	1.678	$[PtCl_6]^{2-} + 2e^- \rightarrow [PtCl_4]^{2-} + 2Cl^-$	0.68
$NiOOH + H_2O + e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$	+0.52	$Pt(OH)_2 + 2e^- \rightarrow Pt + 2OH^-$	0.14
$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$	−0.56	$Rb^+ + e^- \rightarrow Rb$	−2.98
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	0.695	$Re^{3+} + 3e^- \rightarrow Re$	0.300
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1.229	$S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$	−0.47627
$O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2O_2 + 2OH^-$	−0.146	$S + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2S(aq)$	0.142
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	0.401	$S_2O_6^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2SO_3$	0.564
$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$	−0.076	$S_2O_6^{2-} + 2e^- + 2H^+ \rightarrow 2HSO_3^-$	0.464
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	2.076	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	2.010
$O_3 + H_2O + 2e^- \rightarrow O_2 + 2OH^-$	1.24	$2H_2SO_3 + H^+ + 2e^- \rightarrow H_2SO_4^- + 2H_2O$	−0.056
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	−0.1262	$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow S + 3H_2O$	0.449
$Pb^{4+} + 2e^- \rightarrow Pb^{2+}$	1.67	$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	−0.1375
$PbBr_2 + 2e^- \rightarrow Pb + 2Br^-$	−0.284	$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$	0.151
$PbCl_2 + 2e^- \rightarrow Pb + 2Cl^-$	−0.2675	$Ti^{2+} + 2e^- \rightarrow Ti$	−1.630
$PbO + H_2O + 2e^- \rightarrow Pb + 2OH^-$	−0.580	$Ti^{3+} + 2e^- \rightarrow Ti^{2+}$	−0.368
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	1.455	$TiO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Ti^{2+} + 2H_2O$	−0.502
$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$	1.6913	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	−0.7618
$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	−0.3505	$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightarrow Zn + 4OH^-$	−1.215
$Pd^{2+} + 2e^- \rightarrow Pd$	0.951	$Zr(OH)_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow Zr + 4OH^-$	−2.36
$Pt^{2+} + 2e^- \rightarrow Pt$	1.118		

Fuentes: HCP y Bard.

TABLE 11.2

Potenciales de reducción estándar en orden creciente

Reacción	E° (V)	Reacción	E° (V)
$Ca^+ + e^- \rightarrow Ca$	−3.80	$O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2O_2 + 2OH^-$	−0.146
$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	−3.0401	$In^+ + e^- \rightarrow In$	−0.14
$Rb^+ + e^- \rightarrow Rb$	−2.98	$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	−0.1375
$K^+ + e^- \rightarrow K$	−2.931	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	−0.1262
$Cs^+ + e^- \rightarrow Cs$	−2.92	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$	−0.076
$Ba^{2+} + 2e^- \rightarrow Ba$	−2.912	$2H_2SO_3 + H^+ + 2e^- \rightarrow H_2SO_4^- + 2H_2O$	−0.056
$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	−2.868	$Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$	−0.030
$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	−2.71	$AgCN + e^- \rightarrow Ag + CN^-$	−0.017
$Mg(OH)_2 + 2e^- \rightarrow Mg + 2OH^-$	−2.690	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0
$Ce^{3+} + 3e^- \rightarrow Ce$	−2.483	$AgBr + e^- \rightarrow Ag + Br^-$	0.07133
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	−2.372	$NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightarrow NO_2^- + 2OH^-$	0.10
$Zr(OH)_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow Zr + 4OH^-$	−2.36	$Pt(OH)_2 + 2e^- \rightarrow Pt + 2OH^-$	0.14
$Be^{2+} + 2e^- \rightarrow Be$	−1.847	$S + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2S(aq)$	0.142
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	−1.662	$Ag_4[Fe(CN)_6] + 4e^- \rightarrow 4Ag + [Fe(CN)_6]^{4-}$	0.1478
$Ti^{2+} + 2e^- \rightarrow Ti$	−1.630	$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$	0.151
$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightarrow Zn + 4OH^-$	−1.215	$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	0.153
$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$	−1.185	$Bi^{3+} + 3e^- \rightarrow Bi$	0.20
$Cr^{2+} + 2e^- \rightarrow Cr$	−0.913	$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	0.22233
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	−0.8277	$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$	0.26808
$Cd(OH)_2 + 2e^- \rightarrow Cd + 2OH^-$	−0.809	$Re^{3+} + 3e^- \rightarrow Re$	0.300
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	−0.7618	$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$	0.358
$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$	−0.744	$ClO_4^- + H_2O + 2e^- \rightarrow ClO_3^- + 2OH^-$	0.36
$Ni(OH)_2 + 2e^- \rightarrow Ni + 2OH^-$	−0.72	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	0.401
$PbO + H_2O + 2e^- \rightarrow Pb + 2OH^-$	−0.580	$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow S + 3H_2O$	0.449
$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$	−0.56	$S_2O_6^{2-} + 2e^- + 2H^+ \rightarrow 2HSO_3^-$	0.464
$TiO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Ti^{2+} + 2H_2O$	−0.502	$NiO_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + 2OH^-$	0.49
$S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$	−0.47627	$NiOOH + H_2O + e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$	+0.52
$NO_2 + H_2O + 3e^- \rightarrow NO + 2OH^-$	−0.46	$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	0.521
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	−0.447	$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	0.5355
$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$	−0.407	$I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$	0.536
$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	−0.4030	$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$	0.558
$In^{2+} + e^- \rightarrow In^+$	−0.40	$AgNO_2 + e^- \rightarrow Ag + NO_2^-$	0.564
$Ti^{3+} + 2e^- \rightarrow Ti^{2+}$	−0.368	$S_2O_6^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2SO_3$	0.564
$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	−0.3505	$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	0.595
$In^{3+} + 3e^- \rightarrow In$	−0.3382	$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	0.60
$PbBr_2 + 2e^- \rightarrow Pb + 2Br^-$	−0.284	$Hg_2SO_4 + 2e^- \rightarrow 2Hg + SO_4^{2-}$	0.6125
$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$	−0.28	$[PtCl_6]^{2-} + 2e^- \rightarrow [PtCl_4]^{2-} + 2Cl^-$	0.68
$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_3PO_3 + H_2O$	−0.276	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	0.695
$PbCl_2 + 2e^- \rightarrow Pb + 2Cl^-$	−0.2675	$[PtCl_4]^{2-} + 2e^- \rightarrow Pt + 4Cl^-$	0.755
$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	−0.257	$BrO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Br^- + 2OH^-$	0.761
$CdSO_4 + 2e^- \rightarrow Cd + SO_4^{2-}$	−0.246	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0.771
$Cu(OH)_2 + 2e^- \rightarrow Cu + 2OH^-$	−0.222	$AgF + e^- \rightarrow Ag + F^-$	0.779
$AgI + e^- \rightarrow Ag + I^-$	−0.15224	$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2Hg$	0.7973

(continúa)

TABLA 11.2

(Continuación)

Reacción	E° (V)	Reacción	E° (V)
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0.7996	$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	1.498
$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH^-$	0.81	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.507
$NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightarrow NO_2^- + H_2O$	0.835	$Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$	1.5415
$Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg$	0.851	$HBrO + H^+ + e^- \rightarrow 1/2Br_2 + H_2O$	1.574
$HO_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$	0.878	$2NO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow N_2O + H_2O$	1.591
$Pd^{2+} + 2e^- \rightarrow Pd$	0.951	$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$	1.61
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$	0.957	$HClO + H^+ + e^- \rightarrow 1/2Cl_2 + H_2O$	1.611
$AuBr_2 + e^- \rightarrow Au + 2Br^-$	0.959	$HClO_2 + 3H^+ + 3e^- \rightarrow 1/2Cl_2 + 2H_2O$	1.628
$HNO_2 + H^+ + e^- \rightarrow NO + H_2O$	0.983	$Pb^{4+} + 2e^- \rightarrow Pb^{2+}$	1.67
$AuCl_4 + 3e^- \rightarrow Au + 4Cl^-$	1.002	$NiO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Ni^{2+} + 2H_2O$	1.678
$Br_2(aq) + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1.0873	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	1.679
$Pt^{2+} + 2e^- \rightarrow Pt$	1.118	$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$	1.6913
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow ClO_3^- + H_2O$	1.189	$Au^+ + e^- \rightarrow Au$	1.692
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1.224	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1.776
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1.229	$Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}$ (2 mol / *l* H_2SO_4)	1.83
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.232	$Ag^{2+} + e^- \rightarrow Ag^+$	1.980
$O_3 + H_2O + 2e^- \rightarrow O_2 + 2OH^-$	1.24	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	2.010
$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1.35827	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	2.076
$Au^{3+} + 2e^- \rightarrow Au^+$	1.401	$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	2.866
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	1.455	$F_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2HF$	3.053
$HO_2 + H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2$	1.495		

Fuentes: HCP y Bard.

APÉNDICE C

Tablas de caracteres de grupos puntuales

C.1 El grupo no axial

C_1	E
A	1

C_s	E	σ_h		
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	z, R_x, R_y	yz, xz

C_i	E	i		
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	$x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$
A_u	1	-1	x, y, z	

C.2 El grupo C_n

C_2	E	C_2		
A	1	1	z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B	1	-1	x, y, R_x, R_y	yz, xz

C_4	E	C_4	C_2	C_4^3		
A	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	-1	1	-1		$x^2 - y^2, xy$
E	$\left\{ 1 \right.$	i	-1	$\left. -i \right\}$	$(x, y), (R_x, R_y)$	(yz, xz)
	$\left\{ 1 \right.$	$-i$	-1	$\left. i \right\}$		

C.3 El grupo D_n

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
A	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	-1	-1	z, R_z	xy
B_2	1	-1	1	-1	y, R_y	xz
B_3	1	-1	-1	1	x, R_x	yz

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$		
A_1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	z, R_z	
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$

D_4	E	$2C_4$	$C_2\,(=C_4^2)$	$2C_2'$	$2C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	z, R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)

D_5	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$		
A_1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	z, R_z	
E_1	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	2 cos 144°	2 cos 72°	0		$(x^2 - y^2, xy)$

D_6	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	-1	-1	z, R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$

C.4 El grupo C_{nv}

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	−1	R_z	
E	2	−1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		$x^2 - y^2$
B_2	1	−1	1	−1	1		xy
E	2	0	−2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xy, yz)

C_{5v}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$		
A_1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	−1	R_z	
E_1	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	2 cos 144°	2 cos 72°	0		$(x^2 - y^2, xy)$

C_{6v}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	−1	1		
E_1	2	1	−1	−2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	−1	−1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$

C.5 El grupo C_{nh}

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	−1	1	−1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	−1	−1	z	
B_u	1	−1	−1	1	x, y	

C_{4h}	E	C_4	C_2	C_4^3	i	S_4^3	σ_h	S_4		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B_g	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		$x^2 - y^2, xy$
E_g	{1	i	−1	$-i$	1	i	−1	$-i$}	(R_x, R_y)	(xz, yz)
	{1	$-i$	−1	i	1	$-i$	−1	i}		
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	z	
B_u	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1		
E_u	{1	i	−1	$-i$	−1	$-i$	1	i}	(x, y)	
	{1	$-i$	−1	i	−1	i	1	$-i$}		

C.6 El grupo D_{nh}

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	R_y	xz
B_{3g}	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
B_{1u}	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	y	
B_{3u}	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	x	

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2'	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E'	2	−1	0	2	−1	0	(x, y)	$(x^2 - y^2, xy)$
A_1''	1	1	1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E''	2	−1	0	−2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1		$x^2 - y^2$
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	1		xy
E_g	2	0	−2	0	0	2	0	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
E_u	2	0	−2	0	0	−2	0	2	0	0	(x, y)	

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_{2g}	1	−1	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_{1g}	2	1	−1	−2	0	0	2	1	−1	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	−1	−1	2	0	0	2	−1	−1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
E_{1u}	2	1	−1	−2	0	0	−2	−1	1	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	2	−1	−1	2	0	0	−2	1	1	−2	0	0		

D_{8h}	E	$2C_8^3$	$2C_8$	$2C_4$	C_2	$4C_2'$	$4C_2''$	i	$2S_8^3$	$2S_8$	$2S_4$	σ_h	$4\sigma_d$	$4\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	−1	1	1	1	−1	1	−1	−1	1	1	1	−1		
B_{2g}	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1	−1	1	1	−1	1		
E_{1g}	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	−2	0	0	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	0	0	−2	2	0	0	2	0	0	−2	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$
E_{3g}	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	−2	0	0	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	−2	0	0		
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1		
E_{1u}	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	−2	0	0	−2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	2	0	0	−2	2	0	0	−2	0	0	2	−2	0	0		
E_{3u}	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	−2	0	0	−2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	2	0	0		

C.7 El grupo D_{nd}

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		$x^2 - y^2$
B_2	1	−1	1	−1	1	z	xy
E	2	0	−2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E_g	2	−1	0	2	−1	0	(R_x, R_y)	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$
A_{1u}	1	1	1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E_u	2	−1	0	−2	1	0	(x, y)	

D_{4d}	E	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8^3$	C_2	$4C_2'$	$4\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	1	−1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	−2	0	0	(x, y)	
E_2	2	0	−2	0	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$
E_3	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{6d}	E	$2S_{12}$	$2C_6$	$2S_4$	$2C_3$	$2S_{12}^5$	C_2	$6C_2'$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{3}$	1	0	−1	$-\sqrt{3}$	−2	0	0	(x, y)	
E_2	2	1	−1	−2	−1	1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_3	2	0	−2	0	2	0	−2	0	0		
E_4	2	−1	−1	2	−1	−1	2	0	0		
E_5	2	$-\sqrt{3}$	1	0	−1	$\sqrt{3}$	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

C.8 El grupo cúbico

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1		
E	2	−1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	−1	1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	−1	−1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

O	E	$8C_3$	$3C_2(=C_4^2)$	$6C_4$	$6C_2$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1		
E	2	−1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	−1	1	−1	$(R_x, R_y, R_z), (x, y, z)$	
T_2	3	0	−1	−1	1		(xy, xz, yz)

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1		
E_g	2	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	−1	−1	3	−1	0	−1	1		(xz, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_u	2	−1	0	0	2	−2	0	1	−2	0		
T_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	−1	−1	−3	1	0	1	−1		

C.9 Los grupos $C_{\infty v}$ y $D_{\infty h}$ para moléculas lineales

$C_{\infty v}$	E	$2C_{\infty}^{\Phi}$	…	$\infty\sigma_v$		
$A_1 \equiv \Sigma^+$	1	1	…	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2 \equiv \Sigma^-$	1	1	…	−1	R_z	
$E_1 \equiv \Pi$	2	$2\cos\Phi$	…	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
$E_2 \equiv \Delta$	2	$2\cos 2\Phi$	…	0		$(x^2 - y^2, xy)$
$E_3 \equiv \Phi$	2	$2\cos 3\Phi$	…	0		
…	…	…	…	…		

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\Phi}$	…	$\infty\sigma_v$	i	$2S_{\infty}^{\Phi}$	…	∞C_2		
Σ_g^+	1	1	…	1	1	1	…	1		$x^2 + y^2, z^2$
Σ_g^-	1	1	…	−1	1	1	…	−1	R_z	
Π_g	2	$2\cos\Phi$	…	0	2	$-2\cos\Phi$	…	0	(R_x, R_y)	(xy, yz)
Δ_g	2	$2\cos 2\Phi$	…	0	2	$2\cos 2\Phi$	…	0		$(x^2 - y^2, xy)$
…	…	…	…	…	…	…	…	…		
Σ_u^+	1	1	…	1	−1	−1	…	−1	z	
Σ_u^-	1	1	…	−1	−1	−1	…	1		
Π_u	2	$2\cos\Phi$	…	0	−2	$2\cos\Phi$	…	0	(x, y)	
Δ_u	2	$2\cos 2\Phi$	…	0	−2	$-2\cos 2\Phi$	…	0		
…	…	…	…	…	…	…	…	…		

APÉNDICE D

Respuestas a problemas seleccionados del final de los capítulos

Incluimos aquí las respuestas numéricas a los problemas.

Capítulo 1

P1.1 723 K

P1.2 a. $P_{H_2} = 6.24 \times 10^5$ Pa; $P_{O_2} = 3.90 \times 10^4$ Pa
$P_{total} = 6.57 \times 10^5$ Pa
mol % $H_2 = 94.1\%$; mol % $O_2 = 5.9\%$
b. $P_{N_2} = 4.45 \times 10^4$ Pa; $P_{O_2} = 3.90 \times 10^4$ Pa
$P_{total} = 8.35 \times 10^4$ Pa
mol % $N_2 = 53.3\%$; mol % $O_2 = 46.7\%$
c. $P_{NH_3} = 7.32 \times 10^4$ Pa; $P_{CH_4} = 7.77 \times 10^4$ Pa
$P_{total} = 1.51 \times 10^5$ Pa
mol % $NH_3 = 48.5\%$; mol % $O_2 = 51.5\%$

P1.3 0.08200 atm mol^{-1} °C^{-1}; 280.2° C

P1.4 1.26×10^3 L

P1.5 26.8 L

P1.6 a. 68.8%, 18.5%, y 12.0% para N_2, O_2, Ar y H_2O, respectivamente
b. 12.2 L
c. 0.992

P1.7 a. 2.88×10^{-2} bar
b. $x_{O_2} = 0.0179$, $x_{N_2} = 0.803$, $x_{CO} = 0.178$, $P_{O_2} = 5.16 \times 10^{-4}$ bar, $P_{N_2} = 2.31 \times 10^{-2}$ bar, $P_{CO} = 5.10 \times 10^{-3}$ bar

P1.8 1.50 L

P1.9 4.84×10^5 Pa

P1.10 $x_{CO_2} = 0.176$; $x_{H_2O} = 0.235$; $x_{O_2} = 0.588$

P1.11 158 uma

P1.12 $x_{O_2} = 0.20$; $x_{H_2} = 0.80$

P1.13 59.9%

P1.14 54

P1.15 $x_{CO_2} = 0.028;\ x_{N_2} = 0.972$

P1.16 8.34×10^4 Pa

P1.17 17.3 bar

P1.18 41.6 bar

P1.20 $x^{\circ}_{H_2} = 0.103;\ x^{\circ}_{O_2} = 0.897$

Capítulo 2

P2.1 a. -4.00×10^3 J
b. -8.22×10^3 J

P2.2 $w = 2.03 \times 10^4$ J; $\Delta U = 0$ y $\Delta H = 0$; $q = -2.03 \times 10^4$ J

P2.3 312 K

P2.4 $\Delta U = -935$ J ; $\Delta H = q_P = -1.56 \times 10^3$ J ; $w = 624$ J

P2.5 -28.6×10^3 J , -15.1×10^3 J , 0

P2.6 $\Delta H = 1.19 \times 10^4$ J ; $\Delta U = 9.41 \times 10^3$ J

P2.7 $w = -1.87 \times 10^3$ J; 0.944 bar

P2.8 $q = 0$; $\Delta U = w = -1200$ J ; $\Delta H = -2.00 \times 10^3$ J

P2.10 235 K

P2.11 a. -21.1×10^3 J
b. -9.34×10^3 J

P2.12 etapa 1, 0; etapa 2, -23.0×10^3 J ; etapa 3, 9.00×10^3 J ; ciclo, -14.0×10^3 J

P2.13 4.25×10^3 J ; 0.69 m

P2.14 110.5×10^3 Pa ; 107.8×10^3 Pa

P2.15 -379 J

P2.16 $\Delta U = q = 5.72 \times 10^3$ J ; $\Delta H = 8.01 \times 10^3$ J

P2.17 a. $P_2 = 0.500 \times 10^6$ Pa ; $w = -1.69 \times 10^3$ J; $\Delta U = 0$ y $\Delta H = 0$; $q = -w = 1.69 \times 10^3$ J
b. $P_2 = 6.02 \times 10^5$ Pa; $\Delta U = 748$ J; $w = 0$; $q = 748$ J; $\Delta H = 1.25 \times 10^3$ J
Global: $q = 2.44 \times 10^3$ J; $w = -1.69 \times 10^3$ J; $\Delta U = 748$ J; $\Delta H = 1.25 \times 10^3$ J

P2.18 749 K; $q = 0$; $w = 0$; $w = \Delta U = 5.62 \times 10^3$ J; $\Delta H = 9.37 \times 10^3$ J

P2.19 a. $w = -496$ J; ΔU y $\Delta H = 0$; $q = -w = 496$ J
b. $\Delta U = -623$ J; $w = 0$; $q = \Delta U = -623$ J; $\Delta H = -1.04 \times 10^3$ J
$\Delta U_{total} = 623$ J; $w_{total} = -496$ J; $q_{total} = -127$ J ; $\Delta H_{total} = -1.04 \times 10^3$ J

P2.20 $q = 0$; $w = \Delta U = 463$ J; $\Delta H = 771$ J

P2.21 a. $\Delta U = \Delta H = 0$; $w = -q = -1.25 \times 10^3$ J
b. $w = 0$; $q = \Delta U = 854$ J; $\Delta H = 1.42 \times 10^3$ J
Para el proceso global, $w = -1.25 \times 10^3$ J , $q = 2.02 \times 10^3$ J, $\Delta U = 854$ J, y $\Delta H = 1.42 \times 10^3$ J

P2.22 a. 667 K, $w = 9.30 \times 10^3$ J
b. 3.80×10^3 K, , 67.3×10^3 J

P2.23 299 K

P2.24 -8.99×10^3 J

P2.25 a. 188 K
b. 217 K

P2.26 c. 1.27×10^3 kg, 2.54×10^3 kg

P2.27 $q = 0$; $\Delta U = w = -2.43 \times 10^3$ J; $\Delta H = -4.05 \times 10^3$ J

P2.28 475 K

P2.29 $q = 0$; $\Delta U = w = -1.43 \times 10^3$ J; $\Delta H = -2.39 \times 10^3$ J

P2.30 a. -5.54×10^3 J
b. -5.52×10^3 J ; -0.4%

Capítulo 3

P3.5 77.8 bar

P3.9 $\Delta H = q = 6.67 \times 10^4$ J; $\Delta U = 5.61 \times 10^4$ J ; $w = -1.06 \times 10^4$ J

P3.15 306 K

P3.16 303 K

P3.17 345 K

P3.18 $q = \Delta H = 4.35 \times 10^4$ J; $w = -3.74 \times 10^3$ J; $\Delta U = 3.98 \times 10^4$ J

P3.19 3.06×10^3 J, 0

Capítulo 4

P4.1 a. -1816 kJ mol^{-1}; -1814 kJ mol^{-1}
b. -116.2 kJ mol^{-1}; -113.7 kJ mol^{-1}
c. 62.6 kJ mol^{-1}; 52.7 kJ mol^{-1}
d. -111.6 kJ mol^{-1}; -111.6 kJ mol^{-1}
e. 205.9 kJ mol^{-1}; 200.9 kJ mol^{-1}
f. -172.8 kJ mol^{-1}; -167.8 kJ mol^{-1}

P4.2 $\Delta H^{\circ}_{combustión} = -3268$ kJ mol^{-1}; $\Delta U^{\circ}_{reacción} = -3264$ kJ mol^{-1}; 0.0122

P4.3 49.6 kJ mol^{-1}

P4.4 10.41 kJ mol^{-1}, -1.54%

P4.5 -59.8 kJ mol^{-1}

P4.6 -266.3 kJ mol^{-1}; -824.2 kJ mol^{-1}

P4.7 91.6 kJ mol^{-1}

P4.8 -1810 kJ mol^{-1}

P4.9 -20.6 kJ mol^{-1}; -178.2 kJ mol^{-1}

P4.10 415.8 kJ mol^{-1} ; 1.2%

P4.11 -134 kJ mol^{-1}, $\approx 0\%$

P4.12 -180.0 kJ mol^{-1}

P4.13 -91.96 kJ mol^{-1}

P4.14 132.86 kJ mol^{-1}

P4.15 -812.2 kJ mol^{-1}

P4.16 a. -73.0 kJ mol^{-1}

b. -804 kJ mol^{-1}

P4.17 a. 428.22 kJ mol^{-1}; 425.74 kJ mol^{-1}

b. 926.98 kJ mol^{-1}; 922.02 kJ mol^{-1}

c. 498.76 kJ mol^{-1}; 498.28 kJ mol^{-1}

P4.18 Si-F 596 kJ mol^{-1}; 593 kJ mol^{-1}

Si-Cl 398 kJ mol^{-1}; 396 kJ mol^{-1}

C-F 489 kJ mol^{-1}; 487 kJ mol^{-1}

N-F 279 kJ mol^{-1}; 276 kJmol^{-1}

O-F 215 kJ mol^{-1}; 213 kJ mol^{-1}

H-F 568 kJ mol^{-1}; 565 kJ mol^{-1}

P4.19 a. 416 kJ mol^{-1}; 413 kJ mol^{-1}

b. 329 kJ mol^{-1}; 329 kJ mol^{-1}

c. 589 kJ mol^{-1}; 588 kJ mol^{-1}

P4.20 $\Delta U_f - 757 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ = -756 \text{ kJ mol}^{-1}$

P4.21 5.16×10^3 J °C^{-1}

P4.22 -2.86×10^3 J mol^{-1}, 16%

Capítulo 5

P5.2 a. $V_c = 29.6$ L, $V_d = 10.4$ L

b. $w_{ab} = -7.62 \times 10^3$ J

$w_{bc} = -5.61 \times 10^3$ J

$w_{cd} = 3.68 \times 10^3$ J

$w_{da} = 5.61 \times 10^3$ J

$w_{total} = -3.94 \times 10^3$ J

c. 0.515; 1.94 kJ

P5.3 $a \to b$: $\Delta U = \Delta H = 0$; $q = -w = 7.62 \times 10^3$ J

$b \to c$: $\Delta U = w = -5.61 \times 10^3$ J; $q = 0$

$\Delta H = -9.35 \times 10^3$ J

$c \to d$: $\Delta U = \Delta H = 0$; $q = -w = 3.68 \times 10^3$ J

$d \to a$: $\Delta U = w = 5.61 \times 10^3$ J; $q = 0$

$\Delta H = 9.35 \times 10^3$ J

$q_{total} = 3.94 \times 10^3 \text{ J} = -w_{total}$

$\Delta U_{total} = \Delta H_{total} = 0$

P5.4 $a \to b$: $\Delta S = -\Delta S_{medio} = 8.73$ J K^{-1}

$\Delta S_{total} = 0$

$b \to c$: $\Delta S = -\Delta S_{medio} = 0$; $\Delta S_{total} = 0$

$c \to d$: $\Delta S = -\Delta S_{medio} = -8.70$ J K^{-1}

$\Delta S_{total} = 0$

$d \to a$: $\Delta S = -\Delta S_{medio} = 0$. $\Delta S_{total} = 0$ dentro del error de redondeo; para el ciclo, $\Delta S = \Delta S_{medio} = \Delta S_{total} = 0$ dentro del error de redondeo

P5.5 a. 17.6 J K^{-1}

b. 10.6 J K^{-1}

P5.6 16.8 J K^{-1}

P5.7 a. $w = -1.25 \times 10^3$ J; $\Delta U = 1.87 \times 10^3$ J; $q = \Delta H = 3.12 \times 10^3$ J; $\Delta S = 8.43$ J K^{-1}

b. $w = 0$; $\Delta U = q = 1.87 \times 10^3$ J; $\Delta H = 3.12 \times 10^3$ J; $\Delta S = 5.06$ J K^{-1}

c. $\Delta U = \Delta H = 0$; $w_{reversible} = -q = -1.73 \times 10^3$ J; $\Delta S = 5.76$ J K^{-1}

P5.8 a. $\Delta S_{medio} = -6.93$ J K^{-1}

$\Delta S_{total} = 1.50$ J K^{-1}; espontánea

b. $\Delta S_{medio} = -4.16$ J K^{-1}

$\Delta S_{total} = 0.90$ J K^{-1}; espontánea

c. $\Delta S_{medio} = -5.76$ J K^{-1}

$\Delta S_{total} = 0$; no espontánea

P5.9 a. 1.03 J K^{-1} mol^{-1}

b. 3.14 J K^{-1} mol^{-1}

c. $\Delta S_{transición} = 8.24$ J K^{-1} mol^{-1}; $\Delta S_{fusión} = 25.12$ J K^{-1} mol^{-1}

P5.10 a. 23.49 J K^{-1}

b. 154.4 J K^{-1}

P5.11 a. $q = 0$; $\Delta U = w = -935$ J; $\Delta H = -1.31 \times 10^3$ J; $\Delta S = 0$

b. $q = 0$; $\Delta U = w = -748$ J; $\Delta H = -1.05 \times 10^3$ J; $\Delta S = 1.24$ J K^{-1}

c. $w = 0$; $^3U = {}^3H = 0$; $\Delta S = 5.76$ J K^{-1}

P5.12 a. 100.8 J mol^{-1} K^{-1}

b. 18.94×10^3 J mol^{-1}

P5.13 $\Delta H_m = 2.84 \times 10^3$ J mol^{-1}; $\Delta S_m = 8.90$ J K^{-1} mol^{-1}

P5.14 $\Delta U = 18.5$ J; $w = -2.73 \times 10^3$ J

$\Delta H = 32.1$ J; $q \approx 2.73 \times 10^3$ J

$\Delta S = 9.10$ J K^{-1}

P5.15 21.88 J K^{-1} mol^{-1}

P5.16 a. $\Delta S_{total} = \Delta S + \Delta S_{medio} = 0 + 0 = 0$; no espontánea

b. $\Delta S_{total} = \Delta S + \Delta S_{medio} = 1.24 \text{ J K}^{-1} + 0 = 1.24 \text{ J K}^{-1}$; espontánea

P5.17 a. $\Delta S_{medio} = 0$; $\Delta S = 0$; $\Delta S_{total} = 0$; no espontánea

b. $\Delta S = 27.7$ J K^{-1}; $^3S_{medio} = 0$; $^3S_{total} = 27.17$ J K^{-1}; espontánea

c. $\Delta S = 27.7$ J K^{-1}; $\Delta S_{medio} = -27.7$ J K^{-1}; $\Delta S_{total} = 0$; no espontánea

P5.18 $\Delta U = -4.36\times10^3$ J; $\Delta H = -7.27\times10^3$ J; $\Delta S = -30.7$ J K^{-1}

P5.19 a. $q = 0$; $\Delta U = w = -5.21\times10^3$ J; $\Delta H = -8.68\times10^3$ J
$\Delta S = 0$; $\Delta S_{medio} = 0$; $\Delta S_{total} = 0$

b. $w = 0$; $\Delta U = q = 5.21\times10^3$ J; $\Delta H = 8.68\times10^3$ J
$\Delta S = 14.5$ J K^{-1}; $\Delta S_{alrededores} = -17.4$ J K^{-1}; Δ
$\Delta S_{total} = -2.90$ J K^{-1}

c. $\Delta H = \Delta U = 0$; $w = -q = 6.48\times10^3$ J
$\Delta S = -14.5$ J K^{-1}; $\Delta S_{alrededores} = 21.6$ J K^{-1}; Δ
$\Delta S_{total} = 7.1$ J K^{-1}

Para el ciclo:

$w_{total} = 1.27\times10^{-3}$ J; $q_{total} = -1.27\times10^{-3}$ J
$\Delta U_{total} = 0$; $\Delta H_{total} = 0$; $\Delta S_{total} = 0$
$\Delta S_{medio} = 0$; $\Delta S_{total} = 4.20$ J K^{-1}

P5.20 30.7 J K^{-1}

P5.21 9.0 J K^{-1}

P5.22 18.2 J K^{-1}

P5.23 0.564, 0.744

P5.24 $\Delta S = -21.7$ J K^{-1}; $\Delta S_{alrededores} = 21.9$ J K^{-1}; $\Delta S_{total} = 0.2$ J K^{-1}

P5.25 3.24×10^8 J

P5.26 2.5

P5.27 a. 0.627

b. 0.398

c. 110.7

P5.28 6.25 m^2

P5.29 640 J s^{-1}

P5.30 4.5×10^2 g

P5.31 30.69 J K^{-1} mol^{-1}

Capítulo 6

P6.1 -40.96 kJ g^{-1}, -117.6 kJ g^{-1}

P6.2 5.30×10^3 J

P6.3 $-22.1\times10^3 -$ J

P6.4 a. -9.97×10^3 J, -9.97×10^3 J

b. igual que el apartado a

P6.5 216

P6.6 52.8 J; 11.4×10^3 J; -218.5×10^3 J mol^{-1}

P6.7 -257.2×10^3 J mol^{-1}; -226.8×10^3 J mol^{-1}

P6.8 $\Delta G^\circ_{combustión} = -818.6\times10^3$ J mol^{-1}; $\Delta A^\circ_{combustión} = -813.6\times10^3$ J mol^{-1}

P6.9 a. 0.1408

b. 2.00×10^{-18}

c. 101 kJ mol^{-1}

P6.10 a. 0.379; 1.284

b. $\Delta H^\circ_{reacción} = 56.8\times10^3$ J mol^{-1};
$\Delta G^\circ_{reacción}(298.15\text{ K}) = 35.0\times10^3$ J mol^{-1}

P6.11 a. 1.40; $\Delta G^\circ_{reacción} = -2.80\times10^3$ J mol^{-1}

b. -29.7 kJ mol^{-1}

P6.12 a. $\Delta H^\circ_{reacción} = -19.0$ kJ mol^{-1}
$\Delta G^\circ_{reacción}(600^\circ\text{C}) = 765$ J mol^{-1}
$\Delta S^\circ_{reacción}(600^\circ\text{C}) = -22.6$ J mol^{-1} K^{-1}

b. $x_{CO_2} = 0.47$; $x_{CO} = 0.53$

P6.13 a. $K_P(700\text{ K}) = 3.85$; $K_P(800\text{ K}) = 1.56$

b. $\Delta H^\circ_{reacción} = -42.1$ kJ mol^{-1}
$\Delta G^\circ_{reacción}(700\text{ K}) = -7.81$ kJ mol^{-1}
$\Delta G^\circ_{reacción}(800\text{ K}) = -2.91$ kJ mol^{-1}
$\Delta S^\circ_{reacción}(700\text{ K}) = 60.1$ J mol^{-1} K^{-1}
$\Delta S^\circ_{reacción}(800\text{ K}) = 52.6$ J mol^{-1} K^{-1}

c. -27.5 kJ mol^{-1}

P6.14 a. $\frac{x_F}{x_G} = 2.025\times10^{-4}$

$\frac{x_E}{x_G} = 4.581\times10^{-7}$; $\frac{x_D}{x_G} = 2.486\times10^{-5}$;

$\frac{x_C}{x_G} = 4.109\times10^{-6}$; $\frac{x_B}{x_G} = 1.497\times10^{-6}$;

$\frac{x_A}{x_G} = 9.803\times10^{-8}$

c. *F* 2.025×10^{-2} %; *E* 4.581×10^{-5} %
D 2.486×10^{-3} %; *C* 4.109×10^{-4} %
B 1.497×10^{-4} %; *A* 9.803×10^{-6} %

P6.15 b. 3.78×10^{-5} bar

c. 6.20×10^{-5} bar

P6.17 -65.2×10^3 J mol^{-1}

P6.18 $= -18.6\times10^3$ J; 62.5 J K^{-1}

P6.19 a. -34.4 kJ

b. -47.3 kJ

c. -12.9 kJ

P6.20 4; -32.7×10^3 J mol^{-1}

P6.21 468 K; 1.03×10^4

P6.22 9.95×10^5

P6.23 371

P6.24 4.68×10^{-2}

P6.25 1456 K; 9.12 Torr

P6.26 a. 1.11×10^{-2}

c. 1.76 moles de $N_2(g)$, 5.28 moles de $H_2(g)$, y 0.48 moles de $NH_3(g)$

P6.27 c. 5.13×10^{-35}
d. 1.03×10^{-34}

P6.28 c. 8.68×10^{-2}, 0.045
d. 2.2%

P6.29 a. 3.31×10^{-3}
b. 0.0139 bar

P6.30 b. 0.55
d. 0.72

Capítulo 7

P7.1 vdW: 169 bar; R-K: 174 bar

P7.2 $\rho_{gas\,ideal} = 395$ g L^{-1}; $\rho_{vdW} = 369$ g L^{-1}

P7.3 Gas ideal: 9.62 mol L^{-1} ; gas vdW: 8.73 mol L^{-1}

P7.4 111 K, 426 K, 643K

P7.5 $b = 0.0431$ dm^{3}mol^{-1}
$a = 2.303$ dm^{6}bar mol^{-2}

P7.6 $a = 32.20$ dm^6 bar K$^{1/2}$mol^{-2}
$b = 0.02985$ dm^{3}mol^{-1}

P7.7 0.105 L mol^{-1}

P7.8 51.2 K; 18.8 bar

P7.10 298 K, 297.6 K

P7.11 Gas ideal: -10.34×10^3 J ; gas vdW: -10.29×10^3 J ; 1.3%

P7.14 $b = 3.59 \times 10^{-5}$ m^3 mol^{-1}
$a = 3.73 \times 10^{-2}$ m^6 Pa mol^{-2}

P7.15 Gas ideal: 0.2438 L ; gas vdW: 91.4×10^{-3} L , R-K gas: 81.2×10^{-3} L

P7.18 $V_m = 3.34 \times 10^{-2}$ L mol^{-1}; $z = 0.602$

P7.23 γ = 0.497, 0.368, 0.406, 0.670 y 1.65 a 100, 200, 300, 400 y 500 bar, respectivamente

P7.24 $a = 1.15$ L^2 bar mol^{-2}; $b = 0.0630$ L mol^{-1}; $V_m = 22.72$ L

P7.25 Gas ideal: 0.5211 L ; gas vdW: 0.1784 L

Capítulo 8

P8.1 a. 110 J mol^{-1}
b. 594 J mol^{-1}

P8.5 $T_{b,normal} = 271.8$ K; $T_{b,estándar} = 269.6$ K

P8.6 354.4 K

P8.7 6.17×10^3 Pa

P8.8 30.58 kJ mol^{-1}

P8.9 22.88 kJ mol^{-1}

P8.10 20.32 kJ mol^{-1}

P8.11 25.28 kJ mol^{-1}

P8.12 50.99 kJ mol^{-1}

P8.13 a. $\Delta H_m^{vaporización} = 32.1 \times 10^3$ J mol^{-1};
$\Delta H_m^{sublimación} = 37.4 \times 10^3$ J mol^{-1}
b. 5.3×10^3 J mol^{-1}
c. 349.5 K; 91.8 J mol^{-1} K^{-1}
d. $T_{tp} = 264$ K; $P_{tp} = 2.84 \times 10^3$ Pa

P8.14 a. 720 bar
b. 2.2×10^2 bar
c. -1.5°C

P8.15 a. 56.22 Torr
b. 52.65 Torr

P8.16 a. 4.66 bar
b. 4.10 bar

P8.17 8.2°C

P8.18 269 Pa

P8.19 a. 335.9 K
b. 38.19 kJ mol^{-1} a 298 K; 37.20 kJ mol^{-1} a 335.9 K

P8.21 a. $\Delta H_{sublimación} = 16.92 \times 10^3$ J mol^{-1} ;
$\Delta H_{vaporización} = 14.43 \times 10^3$ J mol^{-1}
b. 2.49×10^3 J mol^{-1}
c. $T_{tp} = 73.62$ K; $P_{tp} = 5.36 \times 10^{-3}$ Torr

P8.22 38.4 J K^{-1} mol^{-1} ; 16.4×10^3 J mol^{-1}

P8.23 0.061%

P8.24 467.7 K; 2.513×10^5 Pa

P8.25 7.806×10^4 Pa

P8.26 $\Delta H_{sublimación} = 231.7$ kJ mol^{-1}
$\Delta H_{vaporización} = 206.5$ kJ mol^{-1}
$\Delta H_{fusión} = 25.2$ kJ mol^{-1}
1398 K; 128 Torr

P8.27 $\Delta H^\circ_{sublimación} = 32.6$ kJ mol^{-1}
$\Delta H^\circ_{vaporización} = 26.9$ kJ mol^{-1}
$\Delta H^\circ_{fusión} = 5.6$ kJ mol^{-1}
240.3 K; 402 Torr

P8.28 142 K; 2984 Torr
$\Delta H_{sublimación} = 10.07 \times 10^3$ J mol^{-1}
$\Delta H_{vaporización} = 9.38 \times 10^3$ J mol^{-1}
$\Delta H_{fusión} = 0.69 \times 10^3$ J mol^{-1}

P8.29 -0.72 K a 100 bar y -3.62 K a 500 bar

P8.30 1.95 atm

P8.31 8.5 kJ mol^{-1}

P8.32 9.60×10^5 Pa

P8.33 1.068

P8.34 6.66×10^4 Pa

Capítulo 9

P9.1 121 Torr

P9.2 0.116 bar

P9.3 0.272

P9.4 $P_a^* = 0.623$ bar; $P_B^* = 1.414$ bar

P9.5 a. $P_A = 63.0$ Torr; $P_B = 25.4$ Torr
b. $P_A = 74.9$ Torr; $P_B = 18.2$ Torr

P9.6 $x_{bromo} = 0.67$; $y_{bromo} = 0.44$

P9.7 a. 2651 Pa
b. 0.525
c. $Z_{cloro} = 0.614$

P9.8 0.301

P9.9 a. 25.0 Torr, 0.50
b. $Z_{EB} = (1 - Z_{EC}) = 0.387$

P9.10 a. 0.560
b. 0.884

P9.11 0.337

P9.13 a. para etanol: $a_1 = 0.9504$; $\gamma_1 = 1.055$
para isooctano: $a_2 = 1.411$; $\gamma_2 = 14.20$
b. 121.8 Torr

P9.16 413 Torr

P9.17 61.9 Torr

P9.18 –4.2 cm^3

P9.19 33.5 $g\,mol^{-1}$

P9.20 1.86 $K\,kg\,mol^{-1}$

P9.21 $M = 37.6\ g\,mol^{-1}$; $\Delta T_f = -1.26$ K;
$$\frac{P_{benceno}}{P^*_{benceno}} = 0.981$$
$\pi = 5.37\times10^5$ Pa

P9.22 2.37 m; 2.32×10^4 Pa

P9.23 1400 $kg\,mol^{-1}$

P9.25 57.8 $cm^3\ mol^{-1}$

P9.26 0.327 mol

P9.27 –0.034 L

P9.28 $a_A = 0.569$; $\gamma_A = 2.00$; $a_B = 0.986$; $\gamma_B = 1.38$

P9.29 $a^R_{CS_2} = 0.8723$; $\gamma^R_{CS_2} = 1.208$;
$a^H_{CS_2} = 0.2223$; $\gamma^H_{CS_2} = 0.3079$

P9.30 7.14×10^{-3} g; 2.67×10^{-3} g

Capítulo 10

P10.1 $\Delta H^\circ_{reacción} = -65.4\ kJ\ mol^{-1}$;
$\Delta G^\circ_{reacción} = -55.7\ kJ\ mol^{-1}$

P10.2 $\Delta H^\circ_{reacción} = 17\ kJ\ mol^{-1}$; $\Delta G^\circ_{reacción} = -16.5\ kJ\ mol^{-1}$

P10.3 $-32.9\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$

P10.4 $1.1\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$

P10.5 $\Delta G^\circ_{solvatación} = -379\ kJ\ mol^{-1}$

P10.6 a. $5.0\times10^{-4}\ mol\ kg^{-1}$
b. $7.9\times10^{-4}\ mol\ kg^{-1}$
c. $5.0\times10^{-4}\ mol\ kg^{-1}$

P10.10 0.0285 $mol\ kg^{-1}$

P10.11 0.0111

P10.12 0.238 $mol\ kg^{-1}$; 0.0393

P10.13 43.0 nm

P10.14 304 nm

P10.15 0.736

P10.16 a. 0.92
b. 0.77
c. 0.52

P10.17 $I = 0.1500\ mol\ kg^{-1}$
$\gamma_\pm = 0.2559$
$a_\pm = 0.0146$

P10.18 $I = 0.0750\ mol\ kg^{-1}$
$\gamma_\pm = 0.523$
$a_\pm = 0.0209$

P10.19 $I = 0.325\ mol\ kg^{-1}$
$\gamma_\pm = 0.069$
$a_\pm = 0.0068$

P10.20 a. $1.07\times10^{-5}\ mol\ L^{-1}$
b. $1.21\times10^{-5}\ mol\ kg^{-1}$

P10.21 a. 49%
b. 40%

P10.22 a. 13.6%
b. 14.8%

P10.23 a. 6.89%
b. 8.08%

P10.24 a. 0.0770
b. 0.0422
c. 0.0840

P10.25 a. 0.0794 $mol\ kg^{-1}$
b. 0.0500 $mol\ kg^{-1}$
c. 0.0500 $mol\ kg^{-1}$
d. 0.1140 $mol\ kg^{-1}$

P10.26 a. $0.150 \text{ mol kg}^{-1}$
b. $0.0500 \text{ mol kg}^{-1}$
c. $0.200 \text{ mol kg}^{-1}$
d. $0.300 \text{ mol kg}^{-1}$

P10.27 Con la ley límite 0.100m 1.37%;1.00m 0.453%; sin interacciones iónicas 0.100m 1.31%;1.00m 0.418%

P10.28 a. 2.91%
b. 2.02%
c. 17.7%

Capítulo 11

P11.1 $210.4 \text{ kJ mol}^{-1}$; 1.21×10^{-37}

P11.2 $713.2 \text{ kJ mol}^{-1}$; 9.06×10^{124}

P11.3 8.28×10^{-84} ; -1.22869 V

P11.4 $-103.8 \text{ kJ mol}^{-1}$

P11.5 $-131.2 \text{ kJ mol}^{-1}$

P11.6 a. 1.30×10^{8}
b. 6.67×10^{-56}

P11.7 a. 1.52×10^{-82}
b. 3.34×10^{13}

P11.8 1.178 V; 1.49×10^{-36} ; $204.5 \text{ kJ mol}^{-1}$

P11.9 -0.698 V ; 1.63×10^{-23}

P11.10 -0.7910 V ; 7.23×10^{-22}

P11.11 -2.340 V ; 1.38×10^{-78}

P11.12 4.16×10^{-4}

P11.13 2.65×10^{6} ; $-36.7 \text{ kJ mol}^{-1}$

P11.14 -0.913 V

P11.15 c. -1108 kJ

P11.16 4.90×10^{-13}

P11.17 $\Delta G_R^\circ = -212.3 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\Delta S_R^\circ = -12.5 \text{ J K}^{-1}$
$\Delta H_R^\circ = -216.0 \text{ kJ mol}^{-1}$

P11.18 2.38 V; $1.81\times10^{-4} \text{ V K}^{-1}$

P11.19 1.094 V; 1.097 V ; 0.27%

P11.20 a. 1.0122 V
b. 1.0050 V; 0.72% o ~ 0 dentro del número de cifras significativas

P11.22 0.769

P11.23 a. 1.110 V
b. 0.626
c. 1.106 V

P11.24 a. 9.94
b. 0.101

P11.26 $-131.1 \text{ kJ mol}^{-1}$

P11.28 $\Delta G = -369.99 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S = 10.8 \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$; $\Delta H = -367.0 \text{ kJ mol}^{-1}$

P11.29 $\Delta G = -33.4 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S = -29.9 \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$; $\Delta H = -43.1 \text{ kJ mol}^{-1}$

P11.30 1.75×10^{-12}

Capítulo 12

P12.1 6.40×10^{-6} m, 1.92×10^{-6} m y 6.39×10^{-7} m para 450 K, 1500 K y 4500 K, respectivamente

P12.2 1.26×10^{-10} m para He a 100 K y 5.65×10^{-11} m para He a 500 K; para Ar, 4.00×10^{-11} m y 1.79×10^{-11} m a 100 K y 500 K, respectivamente

P12.3 40 K para He y 4.0 K para Ar

P12.4 $4.85\times10^{6} \text{m s}^{-1}$

P12.5 864 m s^{-1}, 3.87×10^{3} m s^{-1}, 8.65×10^{3} m s^{-1} y 2.73×10^{3} m s^{-1} para 10^{4} nm, 500 nm, 100 nm y 0.1 nm, respectivamente; 958 K, 1.92×10^{4} K, 9.60×10^{4} K y 9.56×10^{7} K para 1000 nm, 500 nm, 100 nm y 0.1 nm, respectivamente

P12.6 a. $1.0\times10^{7} \text{ J s}^{-1}$
b. 5.0×10^{17}

P12.7 6.31×10^{19}

P12.8 $4.23\times10^{18} \text{ s}^{-1}$

P12.9 4.51 m s^{-1}

P12.10 0.707 m s^{-1}

P12.11 $h \approx 7.0\times10^{-34}$ J s; $\phi \approx 4.0\times10^{-19}$ J o 2.5 eV

P12.12 At 800 K, $3.10\times10^{-4} \text{ J m}^{-3}$; a 4000 K, 0.194 J m^{-3}

P12.13 $1.78\times10^{5} \text{ J s}^{-1}$, 0.0800 m

P12.14 $E - E_{aprox} / E = -0.0162$, -0.0496 y -0.219 a 6000 K, 2000 K y 500 K, respectivamente

P12.15 4.52×10^{26} W

P12.16 $\bar{E}_{osc} - kT / \bar{E}_{osc} = -0.0306$ para 800 K. Los correspondientes valores para 500 K y 250 K son -0.0495 y -0.102, respectivamente

P12.17 $\tilde{\nu} = 109{,}677 \text{ cm}^{-1}$, 27419 cm^{-1} y 12186 cm^{-1} y $E_{máx} = 2.18 \times 10^{-18}$ J, 5.45×10^{-19} J y 2.42×10^{-19} J para las series de Lyman, Balmer y Paschen, respectivamente

P12.18 4.78 cm

P12.19 150.4 V

P12.20 4.91×10^{15} electrones, $E = 2.77\times10^{-19}$ J, $\text{v} = 7.80\times10^{5} \text{ m s}^{-1}$

P12.21 $\nu \geq 1.37\times10^{15} \text{s}^{-1}$, $\text{v} = 9.59\times10^{5} \text{ m s}^{-1}$

P12.22 $\lambda = 1.24$ nm , $n = 9.36\times10^{13} \text{s}^{-1}$

P12.23 $\Delta\text{v}_{H_2} = 1.98 \text{ m s}^{-1}, \dfrac{\Delta\text{v}}{\text{v}} = 1.03\times10^{-3}$

Capítulo 13

P13.1 $\frac{n_5}{n_1}(100\text{ K}) = 0.086;\quad \frac{n_5}{n_1}(650\text{ K}) = 2.67$

$\frac{n_{10}}{n_1}(100\text{ K}) = 5.2\times10^{-7};\quad \frac{n_{10}}{n_1}(650\text{ K}) = 0.757$

P13.2 Para $n_2/n_1 = 0.150$, $T = 115\text{ K}$; para $n_2/n_1 = 0.999$ $T = 2.17\times10^5\text{ K}$

P13.3 $x = 0.79\text{ m}$; $t_0 = -5.5\times10^{-4}\text{s}$

P13.7 a. $2\sqrt{5}\exp(0.352i\pi)$

b. $6\exp(0)$

c. $\frac{\sqrt{10}}{4}\exp(0.398i\pi)$

d. $\frac{\sqrt{13}}{2}\exp(0.392i\pi)$

P13.8 a. $2i$

b. $-2\sqrt{5}i$

c. -1

d. $\frac{3}{5+\sqrt{3}}(1+i)$

P13.10 a. no

b. sí, –1

c. sí, 1

P13.11 a. no

b. sí, 2

c. sí, –1

P13.12 a. sí, –6

b. sí, –1

c. sí, –16

P13.13 a. sí, –9

b. sí, 1

c. sí 1

P13.14 a. no

b. no

c. sí, $-i$

d. no

e. no

P13.15 a. no

b. no

c. sí, –1

d. sí, $-a^2$

e. no

P13.18 $a = \pm1$

P13.19 $b = 1$

P13.20 6, no

P13.23 $N = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$

P13.24 a. $N = \frac{2}{\sqrt{ab}}$

b. $N = \sqrt{\frac{6}{\pi a^3}}$

P13.26 $N = \sqrt{\frac{2}{d}}$

P13.27 $d_0 = 0$ y $d_1 - d_5 = 0$; $c_1 = \frac{2b}{\pi}$,

$c_2 = -\frac{b}{\pi}$, $c_3 = \frac{2b}{3\pi}$, $c_4 = -\frac{b}{2\pi}$ y $c_5 = \frac{2b}{5\pi}$

P13.28 a. $r = \sqrt{14}$, $\theta = 1.30$ radianes, $\phi = 0.588$ radianes

b. $x = -2.5$, $y = 2.5$, $z = 5/\sqrt{2}$

Capítulo 15

P15.3 sí, $\hbar k, -\hbar k$

P15.8 a. 0.059

b. 0.0010

P15.11 a. 20

b. 20

c. 42.9

P15.13 $\sqrt{\frac{30}{a^3}}, \frac{a}{2}, \frac{2a^2}{7}$

P15.17 $N = \sqrt{\frac{4}{ab}}$

P15.20 $N = \sqrt{\frac{8}{abc}}$

P15.21 a. 2

b. 3

P15.22 a. $\alpha = 6.86\times10^{10}$

b. $1.80\times10^{-31}\text{J}$

c. 4.44×10^{-7}

P15.23 $4.92\times10^{-21}\text{J}$; 0.073

P15.25 a. 1/4, 1/16, y 11/16

b. $\langle E\rangle = 5.25E_1$

Capítulo 16

P16.1 4.76×10^{-20} J, 1.86×10^{-19} J y 3.95×10^{-19} J

P16.2 $\frac{\Delta P_{total}(x)}{\langle P_{total}(x)\rangle} = 0.089; \frac{\Delta P_{n=11}(x)}{\langle \Delta P_{total}(x)\rangle} = 2.0$

P16.3 $\lambda = 119$ nm

P16.4 $\lambda = 368$ nm

P16.5 $T_{Si} = 901$ K; $T_C = 4427$ K

P16.6 e. $|F/A|^2 = 0.1$ para $E = 1.5\times 10^{-19}$ J y 0.02 para $E = 1.1\times 10^{-19}$ J

f. 0.2

P16.7 1.3×10^9 A/m²

Capítulo 17

P17.11 $p = 5.275\times 10^{-24}$ kg m s^{-1}; $\lambda/b = 0.126$

P17.12 $E = 0.95$ eV

P17.13 $\Delta x = 1.9\times 10^{-32}$ m

P17.16 c. Para 1.0×10^{-9} s, $\Delta \nu = 8.0\times 10^7$ s^{-1}, 0.00265 cm^{-1} para 1.0×10^{-11} s, 8.0×10^9 s^{-1} y 0.265 cm^{-1}

P17.19 c. $z = \pm 1.45\times 10^{-2}$ m

Capítulo 18

P18.1 4.10×10^{-20} J, 1.24×10^{14} s^{-1}

P18.11 516 kg s^{-2}; 0.525 kg

P18.12 $E_0 = 5.28\times 10^{-32}$ J, $E_0/kT = 1.27\times 10^{-11}$; 7.27×10^{-15} m s^{-1}

P18.13 Para $n = 0$, 1 y 2, 5.97×10^{-2}, 0.103 y 0.134, respectivamente

P18.14 8.963×10^{13} s^{-1}, 6.35×10^{11} s^{-1}

P18.15 2299 N m^{-1}, 4.28×10^{-3} m

P18.16 2.97×10^{-20} J, 997 m s^{-1}; $|v|/|v_{rms}| = 2.19$

P18.17 0, 8.33×10^{-22} J

P18.18 0, 4.17×10^{-22} J

P18.19 0, 1.51, 5.55, 21.2

P18.20 1, 2.42, 0.82, 2.60×10^{-8}

P18.24 $E_{rot} = 2.55\times 10^{-20}$ J; $E_{vib} = 2.97\times 10^{-20}$ J, 6.15; $T_{rot} = 1.43\times 10^{-13}$ s, 7.17; $T_{vib} = 1.12\times 10^{-14}$ s; $T_{rot}/T_{vib} = 12.8$

P18.29 2.708, 2.369

P18.30 0.420, 0.752, 0.991, 1.20, 1.39 y 1.57 radianes así como menos π estos valores

Capítulo 19

P19.1 6.51×10^{13} s^{-1}, 1.54×10^{-14} s; 2.16×10^{-20} J, 0.134 eV

P19.2 0.935

P19.3 Para H_2 a 300 K y 1000 K, $n_1/n_0 = 6.81\times 10^{-10}$ y 1.78×10^{-3}.

Para H_2 a 300 K y 1000 K, $n_2/n_0 = 4.65\times 10^{-19}$ y 3.07×10^{-6}

Para Br_2 a 300 K y 1000 K, $n_1/n_0 = 0.212$ y 0.628.

Para Br_2 a 300 K y 1000 K $n_2/n_0 = 4.50\times 10^{-2}$ y 0.394.

P19.4 $E_0 = 2.942\times 10^{-20}$ J, $E_1 = 8.647\times 10^{-20}$ J

$E_2 = 1.411\times 10^{-19}$ J, $E_3 = 1.934\times 10^{-19}$ J

$\nu_{0\to 1} = 8.61\times 10^{13}$ s^{-1}, $\nu_{0\to 2} = 1.69\times 10^{14}$ s^{-1}

$\nu_{0\to 3} = 2.47\times 10^{14}$ s^{-1}

Error $(\nu_{0\to 2})$, $(\nu_{0\to 3}) = -1.89\%, -4.57\%$

P19.5 12

P19.7 1.717×10^{-18} J, 1.717×10^{-18} J o 1.034×10^3 kJ mol^{-1}

P19.8 1.133×10^{-20} J

P19.10 1.28×10^6 cm, 5.61×10^2 cm

P19.14 1.742035×10^{-10} m

P19.15 9.1707×10^{-11} m

P19.16 4.657×10^{-48} kg m², 1.49×10^{-34} kg m s^{-2}, 2.39×10^{-21} J

P19.17 1.938×10^{-46} kg m²; 1.491×10^{-34} kg m s^{-2}, 5.743×10^{-23} J

P19.18 1.424×10^{-10} m, 1.443×10^{-10} *m*

P19.20 190 K ± 70 K, 372 K ± 120 K

Capítulo 20

P20.7 1.1×10^{-3}, 0.32, 0.99

P20.8 0.920, 0.0620, 2.77×10^{-3}

P20.11 $1.5a_0$

P20.12 $(3/4)(a_0)^2$

P20.13 $5a_0$

P20.14 $\langle r\rangle_H = (3/2)a_0$; $\langle r\rangle_{He^+} = (3/4)a_0$; $\langle r\rangle_{Li^{2+}} = (1/2)a_0$; $\langle r\rangle_{Be^{3+}} = (3/8)a_0$

P20.15 $I_H = 13.60$ eV; $I_{He^+} = 54.42$ eV; $I_{Li^{2+}} = 122.4$ eV; $I_{Be^{3+}} = 217.7$ eV

P20.16 1.26

P20.17 0, a_0^2

P20.20 $r = 4a_0$

P20.21 $(3/2)a_0$, a_0

P20.23 Más energética 109,678; 27419 cm^{-1}; 12186 cm^{-1}

Menos energética 822583; 15233.0; 5331.56 cm^{-1}

P20.24 26, 0.0201 e*V*

Capítulo 21

P21.1 54.7° y 125.3°

P21.12 a. 0, 3/2
b. 4, 3/2
c. 1, 1
d. 2, 1/2

P21.14 4, 3, 2 y 1

P21.17 364

P21.28 3.65; 4.70

P21.29 3.4 eV

Capítulo 22

P22.1 Lyman: $82258\ \text{cm}^{-1}$ $\lambda = 121.6$ nm;
$97491\ \text{cm}^{-1}$ $\lambda = 102.6$ nm;
$102823\ \text{cm}^{-1}$ $\lambda = 97.3$ nm;
$109677\ \text{cm}^{-1}$ $\lambda = 91.2$ nm

Balmer: $15233\ \text{cm}^{-1}$ $\lambda = 656.5$ nm;
$20565\ \text{cm}^{-1}$ $\lambda = 486.3$ nm;
$23032\ \text{cm}^{-1}$ $\lambda = 434.2$ nm;
$27419\ \text{cm}^{-1}$ $\lambda = 364.7$ nm

Paschen: $5331.5\ \text{cm}^{-1}$ $\lambda = 1876$ nm;
$7799.3\ \text{cm}^{-1}$ $\lambda = 1282$ nm;
$9139.8\ \text{cm}^{-1}$ $\lambda = 1094$ nm;
$12186.4\ \text{cm}^{-1}$ $\lambda = 820.6$ nm

P22.2 $3.08255\times10^{15}\ \text{s}^{-1}$; $3.08367\times10^{15}\ \text{s}^{-1}$;
$E_{\text{máx}} = 2.178\times10^{-18}$ J; $\nu_{\text{máx}} = 3.288\times10^{15}\text{s}^{-1}$;
$\lambda_{\text{máx}} = 91.18$ nm

P22.3 $E_{\text{mín}} = 1.634\times10^{-18}$ J; $\nu_{\text{mín}} = 2.466\times10^{15}\ \text{s}^{-1}$;
$\lambda_{\text{mín}} = 121.6$ nm

P22.6 $E(3p\,^2\text{P}_{1/2}) = 3.369\times10^{-19}\ \text{J} = 2.102\ \text{eV}$
$E(3p\,^2\text{P}_{3/2}) = 3.373\times10^{-19}\ \text{J} = 2.105\ \text{eV}$
$E(4s\,^2\text{S}_{1/2}) = 5.048\times10^{-19}\ \text{J} = 3.150\ \text{eV}$
$E(5s\,^2\text{S}_{1/2}) = 6.597\times10^{-19}\ \text{J} = 4.118\ \text{eV}$
$E(3d\,^2\text{D}_{3/2}) = 5.797\times10^{-19}\ \text{J} = 3.618\ \text{eV}$
$E(4d\,^2\text{D}_{3/2}) = 6.869\times10^{-19}\ \text{J} = 4.287\ \text{eV}$

P22.9 $\dfrac{16\sqrt{2}\ e}{81} a_0$

P22.10 $E(4p\,^2\text{P}) = 6.015\times10^{-19}\ \text{J} = 3.754\ \text{eV}$;
$E(5s\,^2\text{S}) = 6.597\times10^{-19}\text{J} = 4.117\ \text{eV}$

P22.12 a. $^1P_1 \rightarrow {}^1S_0 : \dfrac{g_{sup}}{g_{inf}} = \dfrac{3}{1}$ $\quad {}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2S_{1/2} : \dfrac{g_{sup}}{g_{inf}} = \dfrac{4}{2} = 2$
$^2P_{1/2} \rightarrow {}^2S_{1/2} : \dfrac{g_{sup}}{g_{inf}} = \dfrac{2}{2} = 1$
b. $^1P_1 \rightarrow {}^1S_0 : 3.86\times10^{-8}$
$^2P_{3/2} \rightarrow {}^2S_{1/2} : 8.67\times10^{-5}$
$^2P_{1/2} \rightarrow {}^2S_{1/2} : 4.65\times10^{-5}$

P22.15 $1.70\times10^{9}\ \text{s}^{-1}$, 3.33×10^{-6}

P22.16 39 eV

P22.17 b. 0.39, 44°

Capítulo 24

P24.1 S = 0.1, –14.5, –12.5
S = 0.2, –15.3, –11.1
S = 0.6, –17.4, +1.7

P24.2 S = 0.1, –18.8, –13.2
S = 0.2, –19.1, –12.1
S = 0.6, –20.9, +1.94

P24.3 Para $\varepsilon_2 = 1.94$ eV, $c_{22} = -1.03$, $c_{12} = 1.18$;
para $\varepsilon_1 = -20.9$ eV, $c_{21} = 0.71$, $c_{11} = 0.40$

P24.4 0.97, 0.86, 0.67

P24.14 8.67×10^{-30} C m = 2.60 D

Capítulo 25

P25.15 $E_\pi = 4\alpha + 4\beta$

P25.16 $E_\pi = 5\alpha + 5.85\beta$

P25.17 $E_\pi = 6\alpha + 9\beta$

P25.20 a. 3.35×10^{-18}
b. 0.213

Capítulo 29

P29.1 5.87 T, 23.3 T y 14.5 T

P29.3 –2.04 ppm y 1.12 ppm

Capítulo 30

P30.1 a. 4/52
b. 1/52
c. 12/52 y 3/52, respectivamente

P30.2 a. 0.002
b. 1.52×10^{-6}

P30.3 a. 1/6
b. 1/18
c. 21/36

P30.4 a. 8/49
b. 6/49
c. 23/49

P30.5 a. 720
b. 360
c. 1
d. 3.73×10^{16}

P30.6 120

P30.7 a. 1
b. 15
c. 1
d. 1.03×10^{10}

P30.8 a. 4.57×10^{5}
b. 1.76×10^{4}
c. 3.59×10^{5}

P30.9 a. 9.54×10^{-7}
b. 9.54×10^{-7}
c. 1.27×10^{-6} y 3.77×10^{-7}

P30.10 0.004

P30.11 a. 4.52×10^{-8}
b. 1.04×10^{-6}
c. 8.66×10^{-9}

P30.12 a. bosones: 220; fermiones: 45
b. bosones: 1.72×10^{5}; fermiones: 1.62×10^{5}

P30.13 a. 7.41×10^{11}
b. 2.97×10^{10}
c. 2.04×10^{6}

P30.14 a. 9.77×10^{-4}
b. 0.044
c. 0.246
d. 0.044

P30.15 a. 1.69×10^{-5}
b. 3.05×10^{-3}
c. 0.137
d. 0.195

P30.16 a. 9.57×10^{-7}
b. 0.176
c. 0.015

P30.17 a. $(n)(n-1)$
b. $\frac{(n)(n-1)(n-2)(n/2+1)}{(n/2)!}$

P30.18 \$1.91

P30.20 c. 182 J mol^{-1}

P30.21 c. caso 1: 0.245; caso 2: 0.618

P30.22 a. $2/a$
b. $a/2$
c. $a^2\left(\frac{1}{3}-\frac{1}{2\pi^2}\right)$
d. $a^2\left(\frac{1}{12}-\frac{1}{2\pi^2}\right)$

P30.23 a. $\sqrt{m/2\pi kT}$
b. 0
c. kT/m
d. kT/m

P30.24 a. 0
b. 1/3

Capítulo 31

P31.1 b. exp(693)
c. exp(673)

P31.3 0.25

P31.4 a. 2.60×10^{6}
b. 5148

P31.7 $P_{N_2} = 0.230$ atm; $P_{O_2} = 0.052$ atm

P31.8 a. 248 K
b. 178 K

P31.9 a. 254 K
b. 179 K

P31.10 a. 6.07×10^{-20} J
b. Serie C

P31.12 0.333

P31.13 4150 K

P31.14 0.999998

P31.15 $a_- = 0.333334$
$a_0 = 0.333333$
$a_+ = 0.333333$

P31.16 432 K

P31.17 1090 K

P31.18 A 300 K, p = 0.074; F_2 equivalente a 524 K
A 1000 K, p = 0.249; F_2 equivalente a 1742 K

P31.19 5.85×10^4 K

P31.20 At 100 K, $p = 0.149$

At 500 K, $p = 0.414$

At 200 K, $p = 0.479$

Capítulo 32

P32.1 $q_T(H_2) = 2.74 \times 10^{26}$; $q_T(N_2) = 1.42 \times 10^{28}$

P32.2 $q_T(Ar) = 2.44 \times 10^{29}$, $T = 590$ K

P32.3 0.086 K

P32.4 3.91×10^{17}

P32.5 2.00×10^5

P32.6 a. 1

b. 2

c. 2

d. 12

e. 4

P32.7 Rotacional: HD; traslacional: D_2

P32.8 H_2: 1.00; HD: 1.22

P32.9 a. no

b. no

c. sí

d. sí

P32.10 $q_R = 5832$

P32.11 $q_R = 3.78 \times 10^4$

P32.12 a. 616 K

b. $J = 5$

c. 615 K

P32.13 $q_R = 21.8$; mediante suma, $q_R = 22.0$

P32.14 a.

J	p_J	J	p_J
0	0.041	5	0.132
1	0.113	6	0.095
2	0.160	7	0.062
3	0.175	8	0.037
4	0.167	9	0.019

b.

J	p_J	J	p_J
0	0.043	5	0.131
1	0.117	6	0.093
2	0.165	7	0.059
3	0.179	8	0.034
4	0.163	9	0.018

P32.15 $\Theta_R = 7.58$ K

P32.16 A 300 K, $q = 1$, $p_0 = 1$

A 3000 K, $q = 1.32$, $p_0 = 0.762$

P32.17 IF a 300 K: $q = 1.06$, $p_0 = 0.943$, $p_1 = 0.051$, $p_2 = 0.003$

IF a 3000 K: $q = 3.94$, $p_0 = 0.254$, $p_1 = 0.189$, $p_2 = 0.141$

IBr a 300 K: $q = 1.38$, $p_0 = 0.725$, $p_1 = 0.199$, $p_2 = 0.054$

IBr a 3000 K: $q = 8.26$, $p_0 = 0.121$, $p_1 = 0.106$, $p_2 = 0.094$

P32.18 $q_V = 1.67$

P32.19 $q_V = 1.09$

P32.20 $q_V = 1.70$

P32.22 451 cm^{-1}

P32.24 a. $q = L/\Lambda$

b. $q = V/\Lambda^3$

P32.25 $q_E = 10.2$

P32.26 a. $q_E = 4.77$

b. 2138 K

P32.27 a. $q_E = 3.12$

b. 251 K

P32.28 $q = 1.71 \times 10^{34}$

P32.29 $q = 1.30 \times 10^{29}$

P32.30 $q_R = 265$

Capítulo 33

P33.1 Conjunto B

P33.2 nRT

P33.3 $U = 1/2\,NkT$; $C_v = 1/2\,Nk$

P33.4

Molécula	θ_R (K)	Alta-T para R?	θ_V (K)	Alta-T para V?
$H^{35}Cl$	15.3	no	4153	no
$^{12}C^{16}O$	2.78	sí	3123	no
^{39}KI	0.088	sí	288	no
CsI	0.035	sí	173	no

P33.5 1.71 kJ mol^{-1}

P33.6 $$U = \frac{Nm_1\varepsilon_1 e^{-\varepsilon_1/kT}}{m_0\left(1+\left(\dfrac{m_1}{m_0}\right)e^{-\varepsilon_1/kT}\right)}$$

P33.7 3.72 kJ mol^{-1}

P33.8 6.19 kJ mol^{-1}

P33.10 Valores de C_V:

	298 K	500 K	1000 K
2041 cm^{-1}	0.042	0.811	4.24
712 cm^{-1}	3.37	5.93	7.62
3369 cm^{-1}	0.000	0.048	1.56
Total	6.78	12.7	21.0

P33.11 $C_V = n(1.86 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$

P33.12 c. 352 m s^{-1}

P33.15 S(Ar) a 200 K = 123 J mol^{-1} K^{-1}

S(Ar) a 300 K = 128 J mol^{-1} K^{-1}

S(Ar) a 500 K = 135 J mol^{-1} K^{-1}

P33.16 1.28×10^{-10} m

P33.17 219 J mol^{-1} K^{-1}

P33.18 256 J mol^{-1} K^{-1}

P33.19 260 J mol^{-1} K^{-1}

P33.20 186 J mol^{-1} K^{-1}

P33.22 11.2 J mol^{-1} K^{-1}

P33.23 a. $R \ln 2$

b. $R \ln 4$

c. $R \ln 2$

d. 0

P33.27 Ne: −40.0 kJ mol^{-1}; Kr: −40.3 kJ mol^{-1}

P33.29 −57.2 kJ mol^{-1}

P33.30 $G^{\circ}_{R,m} = -15.4 \text{ kJ mol}^{-1}$; $G^{\circ}_{V,m} = -0.30 \text{ kJ mol}^{-1}$

P33.31 2.25×10^{-9}

P33.33 a. 143.4 mJ mol^{-1}

b. 28.0

Capítulo 34

P34.2 a. $v_{mp} = 495 \text{ m s}^{-1}$, $v_{med} = 559 \text{ m s}^{-1}$, $v_{rms} = 607 \text{ m s}^{-1}$

b. $v_{mp} = 243 \text{ m s}^{-1}$, $v_{med} = 274 \text{ m s}^{-1}$, $v_{rms} = 298 \text{ m s}^{-1}$

c. $v_{mp} = 555 \text{ m s}^{-1}$, $v_{med} = 626 \text{ m s}^{-1}$, $v_{rms} = 680 \text{ m s}^{-1}$

d. $v_{mp} = 406 \text{ m s}^{-1}$, $v_{med} = 458 \text{ m s}^{-1}$, $v_{rms} = 497 \text{ m s}^{-1}$

e. $v_{mp} = 82.9 \text{ m s}^{-1}$, $v_{med} = 93.6 \text{ m s}^{-1}$, $v_{rms} = 102 \text{ m s}^{-1}$

P34.3 300 K: $v_{mp} = 395 \text{ m s}^{-1}$, $v_{med} = 446 \text{ m s}^{-1}$,

$v_{rms} = 484 \text{ m s}^{-1}$

500 K: $v_{mp} = 510 \text{ m s}^{-1}$, $v_{med} = 575 \text{ m s}^{-1}$,

$v_{rms} = 624 \text{ m s}^{-1}$

$v_{H_2} = (3.98) v_{O_2}$

P34.4 $v_{med,CCl_4} = 203 \text{ m s}^{-1}$

$v_{med,O_2} = 444 \text{ m s}^{-1}$

$KE_{med} = 6.17 \times 10^{-21}$ J (para ambos)

P34.5 a. 5.66×10^{-4} s

b. 2.11×10^{-3} s

c. 0.534

P34.6 a. $\frac{v_{med}}{v_{mp}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}, \frac{v_{rms}}{v_{mp}} = \sqrt{\frac{3}{2}}$

P34.7 81.5 K (en ambos casos)

P34.8 0.843 y 0.157, respectivamente

P34.9 a. Ne: 829 m s^{-1}, Kr: 407 m s^{-1}, Ar: 589 m s^{-1}

b. 2100 K

P34.10 0.392

P34.11 a. 2.10×10^5 K

b. 3.00×10^4 K

P34.12 At 298 K: 0.132

At 500 K: 0.071

P34.19 1.70×10^{24} colisiones s^{-1}

P34.20 a. 4.97 s

b. 6.03×10^{-4} kg

P34.21 a. 2.73×10^{23} colisiones s^{-1}

b. 3.60×10^{14} colisiones s^{-1}

P34.22 A = 1.07×10^{-5} m^2

P34.23 a. 7.11×10^9 colisiones s^{-1}

b. 0.382 atm

c. 1.29×10^{-7} m

P34.24 a. 8.44×10^{34} m^{-3} s^{-1}

b. 227 K

P34.25 a. $z_{11} = 9.35 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, $\lambda = 0.051$ m

b. $z_{11} = 9.35 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $\lambda = 5.08 \times 10^5$ m

P34.26 a. 1.60×10^{-7} m

b. 1.60×10^{-5} m

c. 1.60×10^{-2} m

P34.27 Ne: 2.01×10^{-7} m, Kr: 9.26×10^{-8} m, CH_4: 1.05×10^{-7} m

P34.28 4.58×10^{-4} torr

P34.30 a. 9.60×10^7 s^{-1}

b. 1.80×10^{31} m^{-3} s^{-1}

c. 4.39×10^{-6} m

Capítulo 35

P35.1 0.318 nm^2

P35.2 a. 0.368 nm^2
b. 0.265 nm^2

P35.3 a. 319 s
b. 6.13×10^{-10} s

P35.4 a. 1.60×10^{-3} s
c. 2.40×10^{-3} s

P35.5 b. 2.58×10^{-5} m

P35.6 a. -9.60 J s^{-1}
b. -33.6 J s^{-1}
c. -22.8 J s^{-1}

P35.7 -1.80×10^{-4} W cm^{-2}

P35.8 a. 0.00516 J K^{-1} m^{-1} s^{-1}
b. 0.00249 J K^{-1} m^{-1} s^{-1}
c. 0.0050 J K^{-1} m^{-1} s^{-1}

P35.9 1.50×10^{-19} m^2

P35.10 c. 1.50×10^{-19} m^2

P35.11 a. 1.14
b. 0.659

P35.12 1.33

P35.13 a. 6.23×10^{-19} m^2
b. 0.00389 J K^{-1} m^{-1} s^{-1}

P35.14 a. 2.05×10^{-3} m^3 s^{-1}
b. 1.88×10^{-3} m^3 s^{-1}

P35.15 a. 37.3 m s^{-1}
b. 0.893 m s^{-1}

P35.16 D_2: 118 μP, Hd: 103 μP

P35.17 1.89 cP

P35.18 21.9 s

P35.19 b. 1.34×10^{-5} m^2 s^{-1}

P35.20 b. 6.95×10^{-3} J K^{-1} m^{-1} s^{-1}
c. 1.47×10^{-2} J K^{-1} m^{-1} s^{-1}

P35.21 $E = 10.7$ kJ mol^{-1}, $A = 8.26 \times 10^{-3}$

P35.22 a. 1.89 nm
b. 16.8 kg mol^{-1}

P35.23 a. Catalasa: 238 kg mol^{-1}, alcohol deshidratado: 74.2 kg mol^{-1}
b. 3.10×10^4 s

P35.24 a. 1.70×10^{-13} s
b. 1.89 nm

P35.25 3.75×10^{20} electrones

P35.26 0.0123 S m^2 mol^{-1}

P35.27 Electrolito fuerte; $\Lambda_m^\circ = 0.0125$ S m^2 mol^{-1}

P35.28 $\Lambda_m^\circ = 0.00898$ S m^2 mol^{-1}

P35.30 10 pasos: 4.39×10^{-2}, 20 pasos: 7.39×10^{-2}, 100 pasos: 6.66×10^{-2}

P35.31 1.17×10^{-10} m^2 s^{-1}

P35.32 a. 4.48×10^{-6} S m^{-1} ohm
b. 4.34×10^{-6} S m^{-1}

P35.33 b. $K = 1.00 \times 10^{-14}$

Capítulo 36

P36.2 b. 2.79×10^3 s
c. 425 s

P36.3 Primer orden, $k = 3.79 \times 10^{-5}$ s^{-1}

P36.5 a. Primer orden con respecto a ClO
Primer orden con respecto a BrO
Segundo orden global
Unidades k: s^{-1} M^{-1}
b. Segundo orden con respecto a NO
Primer orden con respecto a O_2
Tercer orden global
Unidades k: s^{-1} M^{-2}
c. Segundo orden con respecto a HI
Primer orden con respecto a O_2
Orden $-1/2$ con respecto a H^+
Orden 2.5 global
Unidades k: s^{-1} $M^{-3/2}$

P36.6 a. Segundo
b. Tercero
c. 1.5

P36.7 Segundo orden con respecto a NO_2, primer orden con respecto a H_2, $k = 6.43 \times 10^{-5}$ kPa^2 s^{-1}

P36.9 Segundo orden; $k = 0.317$ M^{-1} s^{-1}

P36.11 a. $k = 2.08 \times 10^{-3}$ s^{-1}
b. $t = 1.11 \times 10^3$ s

P36.12 1.43×10^{24}

P36.13 1.50×10^4 days

P36.14 a. $k = 3.65 \times 10^{-4}$ day^{-1}
b. 1.90×10^3 days

P36.18 2.55×10^{-7} s

P36.21 a. $k = 0.0329$ M^{-1} s^{-1}
b. 120 s

P36.22 a. 1.08×10^{-12} s

P36.23 4.76×10^{-10} yr^{-1} y $k_2 = 5.70 \times 10^{-11}$ yr^{-1}

P36.24 a. velocidad $= 2.08 \times 10^{-15}$ M s^{-1}

b. velocidad $= 1.56 \times 10^{-15}$ M s^{-1}

c. [Cl] $= 1.10 \times 10^{-18}$ M, $[O_3] = 4.24 \times 10^{-11}$ M

P36.28 a. $E_a = 1.50 \times 10^5$ J mol^{-1}, $A = 1.02 \times 10^{10}$ M^{-1} s^{-1}

b. $k = 0.0234$ M^{-1} s^{-1}

P36.29 269 s

P36.30 $A = 7.38 \times 10^{13}$ s^{-1}, $k = 3.86 \times 10^{-5}$ s^{-1}

P36.32 1845 s^{-1} y 1291 M^{-1} s^{-1}

P36.33 a. $E_a = 108$ kJ mol^{-1}, $A = 1.05 \times 10^{10}$ s^{-1}

b. $\Delta S^{\ddagger} = -60.8$ J mol K^{-1} ; $\Delta H^{\ddagger} = 105.2$ kJ mol^{-1}

P36.34 a. $E_a = 219$ kJ mol^{-1}, A $= 7.20 \times 10^{12}$ s^{-1}

b. $\Delta S^{\ddagger} = -14.0$ J mol K^{-1} ; $\Delta H^{\ddagger} = 212.4$ kJ mol^{-1}

P36.35 a. $E_a = 790$ J mol^{-1}, $A = 4.88 \times 10^{10}$ M^{-1} s^{-1}

b. $k = 3.17 \times 10^{10}$ M^{-1} s^{-1}

c. $\Delta S^{\ddagger} = -57.8$ J mol K^{-1}; $\Delta H^{\ddagger} = -2.87$ kJ mol^{-1}

P36.36 $\Delta S^{\ddagger} = 62.0$ J mol K^{-1}; $\Delta H^{\ddagger} = 270$ kJ mol^{-1}

P36.37 $\Delta S^{\ddagger} = 7.33$ J mol K^{-1} ; $\Delta H^{\ddagger} = 37$ kJ mol^{-1}

Capítulo 37

P37.5 b. 170 kJ mol^{-1}

c. 3.98×107

P37.11 $k_1 = 1.19 \times 10^4$ M^{-1} s^{-1}; $k_1/k_2 = 1.05 \times 10^3$ M^{-1}

P37.12 2.45×10^{-3} M s^{-1}

P37.13 $velocidad_{máx} = 3.75 \times 10^{-2}$ M s^{-1},
$K_m = 2.63 \times 10^{-2}$ M, $k_2 = 1.08 \times 10^7$ s^{-1}

P37.14 a. 2.5 M

b. 2.71×10^{-5} M

P37.15 0.0431 M

P37.16 $K_m = 6.49$ μM , $velocidad_{máx} = 4.74 \times 10^{-8}$ μM s^{-1} ,
$K_m{}^* = 24.9$ μM , $K_i = 70.4$ μM

P37.22

P (atm)	θ
20	0.595
50	0.754
100	0.853
200	0.932
300	0.952

P37.23 $r = 0.674$ mL, $s = 4.99$ torr^{-1}

P37.24 $V_m = 1.56$ cm^3 g^{-1}, $K = 221$ torr^{-1}

P37.26 a. At 290 nm: 7.29×10^{16} fotones cm^{-2}; at 320 nm: 8.05×10^{16} fotones cm^{-2}

b. 34.5 s

P37.28 0.95

P37.29 4.55×10^{18} fotones, I $= 2.41 \times 10^{-3}$ J s^{-1}

P37.30 3.02×10^{19} fotones s^{-1}

P37.31 $k_{ISC}^{S}/k_f = 7.33$, $k_P = 3.88 \times 10^{-2}$ s^{-1} , $k_{ics}^{T} = 0.260$ s^{-1}

P37.32 a. 0.91

b. 7.19×10^{18} fotones cm^{-1} s^{-1}

c. 1.53 nW

P37.33 b. $A = 0.312$, $B = 0.697$

c. -0.172 atm

Índice

Los números de página en itálica indican tablas y los números de página en negrita indican figuras.

B

C

D

E

F

G

H

I

J

K

L

M

N

O

P

Q

R

S

T

U

V

W

X

Z

Valores de constantes físicas seleccionadas

Constante	Símbolo	Valor
Constante de masa atómica	uma	$1.660\,5402 \times 10^{-27}$ kg
Constante de Avogadro	N_A	$6.022\,1367 \times 10^{23}$ mol^{-1}
Magnetón de Bohr	$\mu_B = e\hbar/2m_e$	$9.274\,0154 \times 10^{-24}$ J T^{-1}
Radio de Bohr	$a_0 = 4\pi\ \varepsilon_0\hbar^2/m_e e^2$	$5.291\,772\,49 \times 10^{-11}$ m
Constante de Boltzmann	k_B	$1.380\,658 \times 10^{-23}$ J K^{-1}
		$0.695\,038$ cm^{-1}
Masa electrón reposo	m_e	$9.109\,3897 \times 10^{-31}$kg
Constante de Faraday	F	9.6485309×10^4 C mol^{-1}
Constante gravitational	G	$6.672\,59 \times 10^{-11}$ m^3 kg^{-1} s^{-2}
Aceleración estándar de la gravedad	G_n	9.80665 m s^{-2}
Constante de los gases molar	R	8.3145101 J K^{-1} mol^{-1}
		$0.083\,1451$ dm^3 bar K^{-1} mol^{-1}
		$0.082\,0578$ dm^3 atm K^{-1}mol^{-1}
Volumen molar del gas ideal		
(1 bar, 0°C)		$22.711\,08$ L mol^{-1}
(1 atm, 0°C)		$22.414\,09$ L mol^{-1}
Magnetón nuclear	$\mu_N = e\hbar/2m_p$	$5.050\,7866 \times 10^{-27}$ J T^{-1}
Permitividad del vacío	ε_0	$8.854\,187\,816 \times 10^{-12}$ C^2 J^{-1} m^{-1}
Constante de Planck	h	$6.626\,0755 \times 10^{-34}$ J s
	$\hbar$	$1.054\,572\,66 \times 10^{-34}$ J s
Carga del protón	e	$1.602\,177\,33 \times 10^{-19}$ C
Razón magnetogírica del protón	γ_p	$2.675\,221\,28 \times 10^8$ s^{-1}T^{-1}
Masa del protón en reposo	m_p	$1.672\,6231 \times 10^{-27}$ kg
Constante de Rydberg	$R = m_e e^4/8\varepsilon_0^2 h^2$	$2.179\,8736 \times 10^{-18}$ J
		$109\,73731.534$ m^{-1}
Constante de Rydberg for H	R_H	109677.581 cm^{-1}
Velocidad de la luz en el vacío	c	$2.99\,792\,458 \times 10^8$ m s^{-1}
Constante de Stefan-Boltzmann	$\sigma = 2\pi^5 k_B^4/15h^3c^2$	$5.670\,51 \times 10^{-8}$ J m^{-2} K^{-4} s^{-1}

Prefijos SI

Fracción	Prefijo	Símbolo	Fracción	Prefijo	Símbolo
10^{-1}	deci	d	10	deca	da
10^{-2}	centi	e	10^2	hecto	h
10^{-3}	milli	m	10^3	kilo	k
10^{-6}	micro	μ	10^6	mega	M
10^{-9}	nano	n	10^9	giga	G
10^{-12}	pico	p	10^{12}	tera	T
10^{-15}	femto	f	10^{15}	peta	P
10^{-18}	atto	a	10^{18}	exa	E

Alfabeto griego

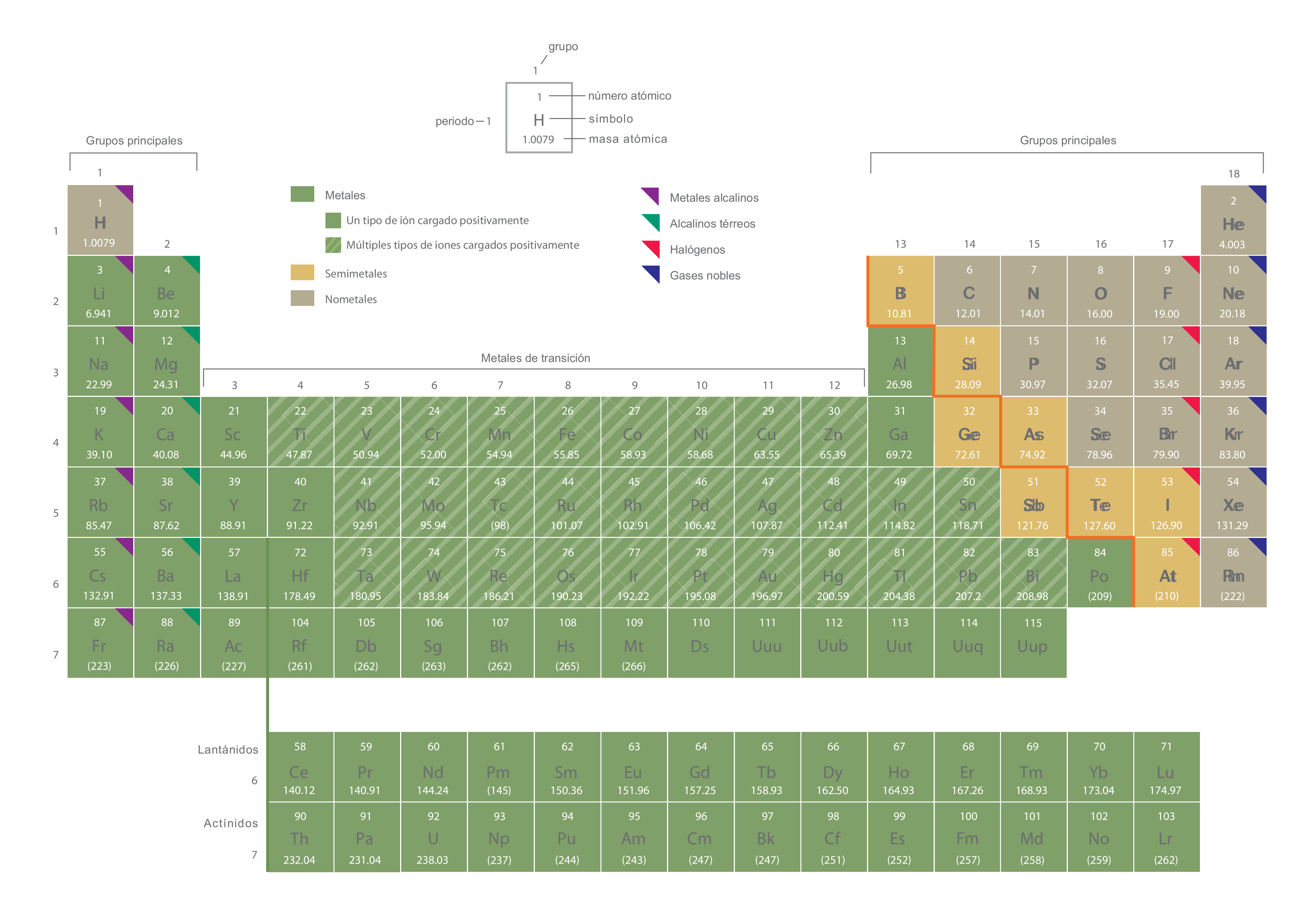
Alfa	Α	α	Iota	Ι	ι	Ro	Ρ	ρ
Beta	Β	β	Kappa	Κ	κ	Sigma	Σ	σ
Gamma	Γ	γ	Lambda	Λ	λ	Tau	Τ	τ
Delta	³	δ	Mu	Μ	μ	Upsilon	ϒ	ψ
Epsilon	Ε	ε	Nu	Ν	ν	Phi	Φ	ϕ
Zeta	Ζ	ζ	Xi	Ξ	ξ	Chi	Χ	ς
Eta	Η	η	Omicron	Ο	ο	Psi	Ψ	ψ
Theta	Θ	υ	Pi	Π	π	Omega	Ω	ω

Tabla de conversión de unidades

Longitud		
metro (unidad SI)	m	
centímetro	cm	$= 10^{-2}$ m
ångström	Å	$= 10^{-10}$ m
micra	μ	$= 10^{-6}$ m
Volumen		
metro cúbico (unidad SI)	m^3	
litro	L	$= dm^3 = 10^{-3}\ m^3$
Masa		
kilogramo (unidad SI)	kg	
gramo	g	$= 10^{-3}$ kg
Energía		
julio (unidad SI)	J	
ergio	erg	$= 10^{-7}$ J
rydberg	Ry	$= 2.179\ 87 \times 10^{-18}$ J
electrón voltio	eV	$= 1.602\ 18 \times 10^{-19}$ J
centímetro inverso	cm^{-1}	$= 1.986\ 45 \times 10^{-23}$ J
caloria (termoquímica)	Cal	$= 4.184$ J
atmósfera litro	l atm	$= 101.325$ J
Presión		
pascal (unidad SI)	Pa	
atmósfera	atm	$= 101325$ Pa
bar	bar	$= 10^5$ Pa
torr	Torr	$= 133.322$ Pa
libra por pulgada cuadrada	psi	$= 6.894\ 757 \times 10^3$ Pa
Potencia		
watio (unidad SI)	W	
caballo de vapor	hp	$= 745.7$ W
Angulo		
radián (unidad SI)	rad	
grado	°	$= \frac{2\pi}{360}\text{ rad} = \left(\frac{1}{57.295\ 78}\right)\text{rad}$
Momento eléctrico dipolar		
C m (unidad SI)		
debye	D	$= 3.335\ 64 \times 10^{-30}$ C m

Masas y abundancias naturales de isótopos seleccionados

Núclido	Símbolo	Masa (uma)	Abundancia porcentual
H	^{1}H	1.0078	99.985
	^{2}H	2.0140	0.015
He	^{3}He	3.0160	0.00013
	^{4}He	4.0026	100
Li	^{6}Li	6.0151	7.42
	^{7}Li	7.0160	92.58
B	^{10}B	10.0129	19.78
	^{11}B	11.0093	80.22
C	^{12}C	12 (exact)	98.89
	^{13}C	13.0034	1.11
N	^{14}N	14.0031	99.63
	^{15}N	15.0001	0.37
O	^{16}O	15.9949	99.76
	^{17}O	16.9991	0.037
	^{18}O	17.9992	0.204
F	^{19}F	18.9984	100
P	^{31}P	30.9738	100
S	^{32}S	31.9721	95.0
	^{33}S	32.9715	0.76
	^{34}S	33.9679	4.22
Cl	^{35}Cl	34.9688	75.53
	^{37}Cl	36.9651	24.4
Br	^{79}Br	79.9183	50.54
	^{81}Br	80.9163	49.46
I	^{127}I	126.9045	100



grupo
1
1
H
1.0079
número atómico
símbolo
masa atómica
periodo — 1
Grupos principales
Grupos principales
Metales de transición
Metales
Un tipo de ión cargado positivamente
Múltiples tipos de iones cargados positivamente
Semimetales
Nometales
Metales alcalinos
Alcalinos térreos
Halógenos
Gases nobles
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18
1 H 1.0079
2 He 4.003
3 Li 6.941
4 Be 9.012
5 B 10.81
6 C 12.01
7 N 14.01
8 O 16.00
9 F 19.00
10 Ne 20.18
11 Na 22.99
12 Mg 24.31
13 Al 26.98
14 Si 28.09
15 P 30.97
16 S 32.07
17 Cl 35.45
18 Ar 39.95
19 K 39.10
20 Ca 40.08
21 Sc 44.96
22 Ti 47.87
23 V 50.94
24 Cr 52.00
25 Mn 54.94
26 Fe 55.85
27 Co 58.93
28 Ni 58.68
29 Cu 63.55
30 Zn 65.39
31 Ga 69.72
32 Ge 72.61
33 As 74.92
34 Se 78.96
35 Br 79.90
36 Kr 83.80
37 Rb 85.47
38 Sr 87.62
39 Y 88.91
40 Zr 91.22
41 Nb 92.91
42 Mo 95.94
43 Tc (98)
44 Ru 101.07
45 Rh 102.91
46 Pd 106.42
47 Ag 107.87
48 Cd 112.41
49 In 114.82
50 Sn 118.71
51 Sb 121.76
52 Te 127.60
53 I 126.90
54 Xe 131.29
55 Cs 132.91
56 Ba 137.33
57 La 138.91
72 Hf 178.49
73 Ta 180.95
74 W 183.84
75 Re 186.21
76 Os 190.23
77 Ir 192.22
78 Pt 195.08
79 Au 196.97
80 Hg 200.59
81 Tl 204.38
82 Pb 207.2
83 Bi 208.98
84 Po (209)
85 At (210)
86 Rn (222)
87 Fr (223)
88 Ra (226)
89 Ac (227)
104 Rf (261)
105 Db (262)
106 Sg (263)
107 Bh (262)
108 Hs (265)
109 Mt (266)
110 Ds
111 Uuu
112 Uub
113 Uut
114 Uuq
115 Uup
Lantánidos
6
58 Ce 140.12
59 Pr 140.91
60 Nd 144.24
61 Pm (145)
62 Sm 150.36
63 Eu 151.96
64 Gd 157.25
65 Tb 158.93
66 Dy 162.50
67 Ho 164.93
68 Er 167.26
69 Tm 168.93
70 Yb 173.04
71 Lu 174.97
Actínidos
7
90 Th 232.04
91 Pa 231.04
92 U 238.03
93 Np (237)
94 Pu (244)
95 Am (243)
96 Cm (247)
97 Bk (247)
98 Cf (251)
99 Es (252)
100 Fm (257)
101 Md (258)
102 No (259)
103 Lr (262)